

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS ACTIVADOS
ALCALINAMENTE BASE METACAOLÍN/ESCORIA GRANULADA DE ALTO
HORNO CON ADICIONES DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ”**

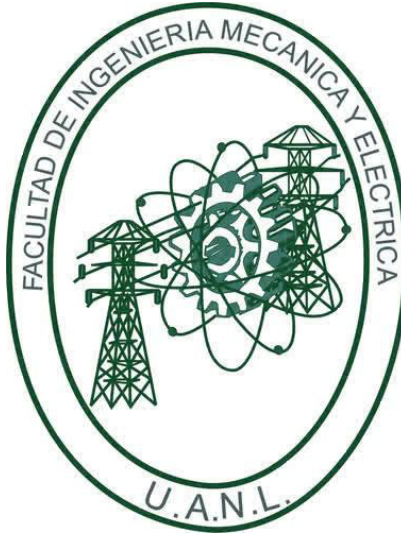
POR

ERIKA AGUSTINA LLANO GUERRERO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

OCTUBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS ACTIVADOS
ALCALINAMENTE BASE METACAOLÍN/ESCORIA GRANULADA DE ALTO
HORNO CON ADICIONES DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ”**

POR

ERIKA AGUSTINA LLANO GUERRERO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

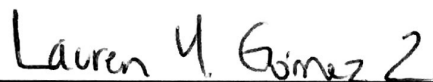
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

OCTUBRE, 2017

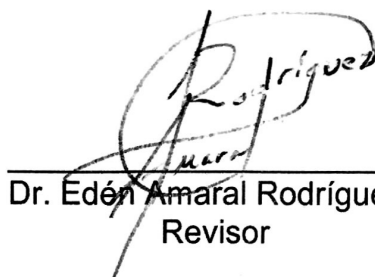
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Evaluación recomendamos que la Tesis "**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE BASE METACAOLÍN/ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO CON ADICIONES DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2** " realizada por la alumna ERIKA AGUSTINA LLANO GUERRERO, con número de matrícula 1831353, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Director



Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Revisor



Dr. Carlos Enrique Castillo Linton
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo incondicional.

A la Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano por su apoyo y amistad brindada.

A mis compañeros del grupo de cementos Lucio López, Aldo Campos, Loth Barboza, Berenice Soledad, Carolina Carranza, Adriagni Barboza por brindarme su apoyo en laboratorio y su amistad.

A mi compañera de Maestría Abigail Duncan, por su apoyo y amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haber financiado mis estudios de Maestría.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por facilitarme el uso de sus instalaciones.

Al Cinvestav Unidad Saltillo por haberme abierto sus puertas para realizar pruebas mecánicas a los materiales fabricados.

Al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja por haberme recibido y permitirme realizar una estancia de investigación en sus instalaciones y sobre todo a la Dra. Marta Castellote Armero y Dra. Eva Jiménez Relinque por sus conocimientos proporcionados, así como a la técnico de análisis y control María Grande Jara por su colaboración en el análisis de algunos resultados.

A Industrias EVONIK y Emmanuel Vélez Herrera Representante de Negocios de la empresa por donarme materia prima para la experimentación de este trabajo.

DEDICATORIA

A mi Padre, gracias por ser quien eres y seguir guiándome en el camino porque sin tu apoyo, no hubiera logrado mis sueños.

A mi Madre por escucharme y ser mi mejor amiga, por apoyarme en todas mis decisiones y darme tu amor incondicional.

A mis hermanas Alma, Lidia, Paola y Anahí por escucharme y apoyarme en todas mis decisiones y estar conmigo en las buenas y en las malas.

A mis sobrinos que son mi alegría y me llenan de felicidad.

A mis amigos por acompañarme en el camino.

*Don't give up the fight, you will be alright
'Cause there's no one like you In the universe*

Muse- Invincible

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
MK	Metacaolín
EGAH	Escoria granulada de alto horno
NaOH	Hidróxido de sodio
SS	Silicato de sodio
S/A	Relación molar óxido de silicio/óxido de aluminio
N/S	Relación molar óxido de sodio/óxido de silicio
H/N	Relación molar agua/óxido de sodio
C-S-H	Silicato de Calcio Hidratado
A	Oxido de Aluminio
S	Oxido de Silicio
N	Hidróxido de Sodio
C	Calcio
H	Agua
C-A-S-H	Aluminosilicato de calcio hidratado, gel producido durante la activación de materiales con alto contenido de calcio
N-A-S-H	Aluminosilicato de sodio hidratado, gel producido durante la activación de materiales con bajo contenido de calcio
TiO₂	Dióxido de titanio
Me	Metal alcalino
GP	Geopolímero
CAA	Cemento activado alcalinamente

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1. Definición de geopolímeros	4
2.2. Materias primas	5
2.2.1. Precursores: Metacaolín	5
2.2.2. Precursores: Escoria granulada de alto horno	6
2.2.3. Interacción química metacaolín y escoria granulada de alto horno	9
2.2.4. Activadores: Hidróxido de sodio y silicato de sodio	10
2.3. Síntesis	10
2.3.1. Cementos moderadamente ricos en calcio	11
2.3.2. Cementos de bajos en calcio	11
2.4. Mecanismos de Síntesis	12
2.4.1. Primera etapa: Destrucción-coagulación.....	12
2.4.2. Segunda etapa: Coagulación-condensación	12
2.4.3. Tercera etapa: Condensación- cristalización.....	13
2.5. Propiedades y Aplicaciones.....	16
2.5.1. Aplicaciones	16
2.6. Nanotecnología en cementos.....	17
2.7. Uso de nanopartículas en materiales cementantes.....	17
2.7.1. Nanopartículas de TiO_2	18
2.8. Fotocatálisis heterogénea.....	19
2.9. Medición de la actividad Fotocatalítica	20
2.9.1. Cuantificación de radicales OH.....	21
2.9.2. Auto-limpieza en materiales cementantes	21
2.10. Hipótesis	23
2.11. Objetivo General.....	23
2.12. Objetivos específicos.....	23
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Materia prima	24
3.2. Etapa 1: Caracterización de materia prima.....	25
3.2.1. Metacaolín	25
3.2.2. Escoria	25

3.2.3.	Nanopartículas de TiO_2	26
3.3.	Etapa 2: Pruebas Preliminares	26
3.4.	Etapa 3: Síntesis de pastas	27
3.5.	Etapa 4: Síntesis de morteros	28
3.6.	Caracterización de las muestras.....	29
3.6.1.	Resistencia a la compresión.....	29
3.6.2.	Difracción de rayos X.....	30
3.6.3.	Microscopía electrónica de barrido.....	30
3.6.4.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	30
3.6.5.	Pruebas de Autolimpieza	31
3.6.6.	Cuantificación de radicales hidroxilo	32
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	34
4.1.	Caracterización de la Materia Prima	34
4.1.1.	Metacaolín	34
4.1.2.	Escoria granulada de alto horno	37
4.1.3.	Nanopartículas de TiO_2	40
4.2.	Preparación de mezclas.....	41
4.2.1.	Pruebas preliminares.....	41
4.3.	Sistemas definitivos	44
4.3.1.	Caracterización de las pastas	44
5.	CONCLUSIONES	69
5.1.	Caracterización de materia prima.....	69
5.2.	Síntesis de Geopolímeros y mezclas.....	69
5.3.	Resistencia a la compresión.....	70
5.4.	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	70
5.5.	Difracción de rayos	70
5.6.	Microscopía electrónica de Barrido	71
5.7.	Propiedades de autolimpieza	71
5.8.	Cuantificación de radical hidroxilo	72
5.9.	Observaciones generales y recomendaciones.....	72
6.	REFERENCIAS	73

RESUMEN

Los cementos activados alcalinamente son una clase de materiales que usualmente se sintetizan mediante la reacción de aluminosilicatos en polvo o residuos de la industria siderúrgica y en presencia de un medio alcalino, dan como resultado un material sólido con propiedades que pueden ser comparables o mejores a las de un cemento portland ordinario, haciendo de éste un material sustentable y atractivo para la industria de la construcción.

En este trabajo se realizó un estudio sobre la síntesis de cementos activados alcalinamente o mejor conocidos como geopolímeros (GPs) base metacaolín (MK) y escoria granulada de alto horno (EGAH) con adiciones de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), en donde se fabricaron pastas, empleando las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, hasta encontrar la pasta de GP que obtuviera un buen desarrollo de sus propiedades mecánicas. Las muestras se curaron a 7, 14, 28 y 90 días evaluando la resistencia a la compresión, y se caracterizaron mediante difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Además, se llevó a cabo la fabricación de morteros de GP en los cuales se estudiaron las propiedades fotocatalíticas, debido a que se encontró en la literatura que materiales cementantes con adiciones nanopartículas de TiO_2 , desarrollan propiedades autolimpiantes. En este trabajo se realizaron pruebas de autolimpieza mediante la degradación de Rodamina B siguiendo la Norma Europea UNI-11259:2008, además se cuantificaron los radicales hidroxilo como método alternativo a NOX de obtención de la actividad fotocatalítica mediante fluorescencia.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede decir que los cementos activados alcalinamente base EGAH son materiales potenciales para la sustitución del cemento portland ordinario, esto se debe al desarrollo de gel C-A-S-H similar al C-S-H, el cual incrementa sus propiedades mecánicas.

Aunado a estas ventajas tecnológicas, estos materiales se postulan como materiales sustentables al ser la EGAH un residuo de la industria siderúrgica y con un buen balance en su composición química. Si a esto se le añade que se emplearon semiconductores fotocatalíticos como las nanopartículas de TiO_2 , estos materiales pueden ser potencialmente utilizados en construcciones de vanguardia, que ayuden a la purificación del aire mediante la degradación de gases de efecto invernadero y en la construcción de edificaciones inteligentes que posean propiedades de autolimpieza.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el cambio climático a nivel mundial se ha convertido en un serio problema ambiental, repercutiendo en la variación de temperatura, el incremento de fenómenos meteorológicos extremos y el aumento del nivel del mar. Hoy se sabe, que la causa del cambio climático es una consecuencia directa de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmosfera¹.

Además, cabe mencionar que la industria del cemento es uno de los mayores aportadores de emisiones de gases de efecto invernadero, específicamente de CO₂, provenientes de la combustión y calcinación de la piedra caliza (CaCO₃, materia prima empleada para la fabricación del cemento portland)². La producción de cemento contribuye aproximadamente con el 7% de emisiones de CO₂ a nivel mundial, debido a que se generan de 0.7 a 1.1 toneladas de CO₂ cuando se produce una tonelada de cemento portland^{3,4}.

Debido al resultado negativo de estos impactos ambientales, autoridades nacionales e internacionales en la industria del cemento se han fijado metas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (emisiones de CO₂)¹. Esto incluye factores como mejoramiento de eficiencia de energía, el uso de desechos como fuentes de combustible alternativos, mezclas de cementos mediante la reducción de la relación clinker/cemento, usando subproductos industriales⁵ y desarrollo de recursos alternativos de energía limpia, comúnmente llamados tecnología verde¹.

Por otra parte, los geopolímeros o cementos activados alcalinamente son una nueva clase de materiales que se basan en la tecnología verde, recibiendo atención considerable debido a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero durante su procesamiento⁶, bajo consumo de energía (hasta un 60% menos) comparada con la energía necesaria para la fabricación del cemento portland⁷ y además tienen excelentes propiedades físicas y mecánicas⁴.

El proceso principal de la síntesis de geopolímeros involucra el combinar un precursor, el cual es generalmente aluminosilicato en polvo (como arcillas calcinadas, cenizas volantes, cascarilla de arroz) o materiales hidráulicos latentes (escoria granulada de alto horno) en presencia de una solución alcalina (mezcla de metales alcalinos con silicatos sólidos).

Host et. al.⁸ encontraron que las arcillas calcinadas (como el metacaolín) son ampliamente utilizadas en la síntesis de geopolímeros. Sin embargo, la morfología de éstas tiende a ocasionar una alta demanda de agua en aplicaciones de concretos de geopolímeros.

También se ha reportado que al introducir escoria granulada de alto horno en mezclas con metacaolín resulta en la reducción de la demanda de agua, lo que beneficia la resistencia a la compresión. Además, al aumentar el contenido de MK, generalmente se retrasan los tiempos de fraguado, se mejora la manejabilidad y la resistencia a la carbonatación⁹.

Además de la combinación de materiales precursores en la fabricación de pastas de cementos para mejorar las propiedades físicas, químicas y mecánicas, el uso de la nanotecnología en la industria de la construcción es de especial importancia ya que la introducción de nanotubos de carbono, nanopartículas y nanofibras aumenta la capacidad de desarrollar materiales estructurales más resistentes y duraderos. Cabe mencionar, que algunos estudios demostraron que la adición de nanopartículas de TiO_2 pueden acelerar la hidratación del cemento portland a temprana edad, mejorando la resistencia a la compresión y flexión; así como el aumento de la resistencia a la abrasión del concreto¹⁰. Así mismo, se ha reportado que las nano- TiO_2 tienen propiedades fotocatalíticas que se pueden explorar con fines de remediación contaminación del medio ambiente, de auto-limpieza y auto-desinfección.^{11,12,13}

El estudio de los efectos de nanopartículas de TiO_2 en geopolímeros es escaso, sin embargo, Ping Duan et. al.¹⁴ estudiaron el efecto de éstas en pastas de GP base ceniza volante encontrando un incremento en sus propiedades mecánicas.

Solamente Gasca-Tirado et. al.¹⁵ han estudiado el efecto fotoactivo del TiO₂ en geopolímeros mediante un procedimiento de intercambio de iones, donde reducen la contaminación del aire exterior e interior mediante el control del aire por fotólisis, degradando 2-butanona.

En base a lo anteriormente descrito, en este trabajo se pretende realizar mezclas de GPs base metacaolín y escoria de alto horno añadiendo diferentes porcentajes de nanopartículas de TiO₂ para la evaluación de propiedades fotocatalíticas, así como el buen desarrollo y mejoramiento de las propiedades mecánicas del producto final.

2. ANTECEDENTES

2.1. Definición de geopolímeros

Los geopolímeros son conocidos en la literatura como “polímeros inorgánicos”, “polímeros minerales” o “cementos activados alcalinamente”. Estos materiales se forman por la reacción de un aluminosilicato en polvo en presencia de una solución alcalina⁴, los cuales cuando se mezclan, se endurecen formando un material con buenas propiedades mecánicas. Una de las principales características de la tecnología de los cementos activados alcalinamente es, que tanto minerales naturales (como las arcillas) y subproductos de la industria (como las escorias, cenizas volantes) pueden ser utilizados como materia prima¹⁶. Originalmente fueron desarrollados como una alternativa de materiales resistentes al fuego que sustituyen a los polímeros orgánicos termoestables; sin embargo, la principal aplicación de los geopolímeros ya se ha desplazado a usos en la construcción⁴.

La historia de los cementos activados alcalinamente comienza cuando en 1930, Kuhl investigó el comportamiento de las mezclas de escoria granulada en una solución de hidróxido de potasio. Más tarde, en 1957, Glukhovsky descubrió la posibilidad de elaborar mezclas usando arcillas junto con soluciones de metales alcalinos, él llamo a este sistema de mezclas como “cementos minerales”, en donde dependiendo de la composición de los materiales de partida, dichas mezclas se pueden dividir en dos grupos: sistema de mezclas alcalinas $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ y sistema de mezclas alcalinotérreas $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. A principios de los 80's, el científico Joseph Davidovits fabricó mezclas de álcalis con arcillas calcinadas llamándolas “geopolímeros”¹⁷.

En la actualidad, investigadores como J.L Provis, A. Palomo, J.I. Escalante-García y A. Fernández siguen estudiando las mezclas de materiales precursores como las arcillas calcinadas y algunos residuos de la industria siderúrgica con el

fin de obtener materiales cementantes con mejores propiedades y más amigables con el medio ambiente.

2.2. Materias primas

Como se había mencionado anteriormente, las materias primas más utilizadas para la activación de los geopolímeros o cementos activados alcalinamente son las arcillas calcinadas (principalmente metacaolín), la ceniza volante (residuo de la industria termoeléctrica) y la escoria granulada de alto horno (residuo de la industria siderúrgica), dando como resultado la obtención de materiales con propiedades mecánicas adecuadas para el remplazo del cemento portland.

Una vez más se señala que en este trabajo de investigación se discutirá el uso de metacaolín y escoria granulada de alto horno, los cuales serán descritos en el subtema que a continuación se presenta.

2.2.1. Precursores: Metacaolín

La caolinita es un aluminosilicato hidratado con formula química $2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, la cual presenta una estructura de capas de láminas de alúmina octaédricas y láminas de sílice tetraédricas apiladas alternadamente (el arreglo de átomos de caolinita se muestra en la Figura 1) con una composición química teórica de 46.54% SiO_2 , 39.5% Al_2O_3 y 13.96% H_2O .

El caolín es estable en condiciones ambientales normales; sin embargo, cuando es calentado en un rango de temperatura alrededor de los 650°C a los 900°C, pierde el 14% de su masa en enlaces de iones hidroxilos. Este tratamiento de calentamiento, o calcinación, rompe la estructura del caolín donde las capas de sílice y alúmina se doblan y pierden su orden de largo alcance¹⁸, resultando un desordenamiento de la estructura y su deshidroxilación transformándolo en metacaolín, un material amorfo con reactividad puzolánica, adecuado para uso

en aplicaciones cementantes¹⁹. La transformación del metacaolín se puede expresar de la siguiente manera:

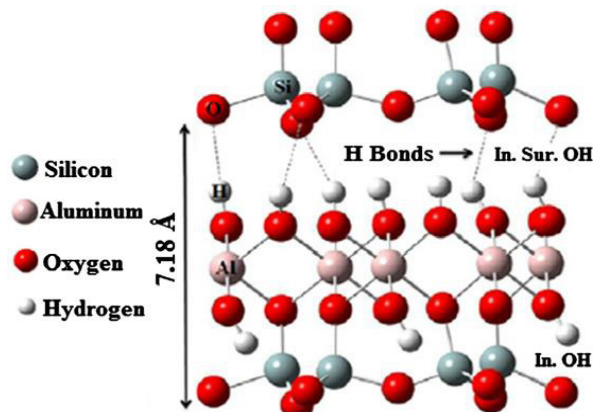
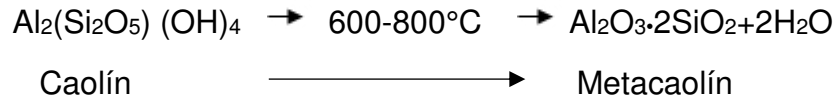


Figura 1. Estructura de la caolinita¹⁹

Es importante hacer mención, que de acuerdo a diferentes autores la temperatura de calcinación puede variar, así como las propiedades finales requeridas.

Morat y Comel²⁰ reportaron que las temperaturas óptimas de calcinación y activación térmica se encuentran en el rango de los 700°C a los 800°C y por encima de los 850°C se cree que causa una recristalización del MK con una disminución posterior de la reactividad.

2.2.2. Precursores: Escoria granulada de alto horno

La escoria granulada de alto horno (EGAH) es un subproducto vidrioso compuesto por sílice (SiO_2), óxido de Calcio (CaO) y alúmina (Al_2O_3). Está se forma durante la producción del arrabio (materia prima para la obtención del acero) y se ha utilizado en las últimas décadas en la industria de la construcción

como un reemplazo parcial o total del cemento portland en las últimas décadas. La composición química de la EGAH depende principalmente del tipo y aplicación de procesos de la fabricación del acero.

Mineralógicamente, las escorias se describen normalmente como una mezcla escasa de fases cristalinas en un rango que presenta desde gelenita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) hasta akermanita ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), seguido de fases vítreas que consisten en redes de calcio y silicato despolimerizado²¹.

En la producción del arrabio, la materia prima empleada para su obtención se constituye por mineral de hierro, coque y caliza. El coque se utiliza como combustible para calentar el horno, y libera monóxido de carbono, que se combina con los óxidos de hierro del mineral reduciéndolos a hierro metálico. La caliza de la carga del horno se emplea como fuente adicional de monóxido de carbono y como sustancia fundente. Este material se combina con la sílice presente en el mineral (que no se funde a las temperaturas del horno) para formar silicato de calcio, de menor punto de fusión. Sin la caliza se formaría silicato de hierro, con lo que se perdería hierro metálico. El silicato de calcio y otras impurezas forman una escoria, la cual flota sobre el metal fundido en la parte inferior del horno²².

La EGAH se forma como un líquido a temperaturas entre los 1400°C-1600°C. Existen dos tipos de enfriamiento para la escoria: el enfriamiento lento y el rápido, dependiendo de éstos son las propiedades finales y el uso que se le da a la escoria.

El sistema de enfriamiento lento es inducido por aire a temperatura ambiente, de aquí se obtiene un material sólido cristalino que puede tener o no propiedades cementantes, y es usado como agregado en el concreto para construcciones de carreteras. Este sistema consiste en sólidos estables de calcio, aluminio y silicatos de magnesio, especialmente melilita, la cual se obtiene de una solución sólida de gelenita (C_2AS) y akermanita (C_3MS_2), otros minerales que se obtienen son la merwinita, diópsido, caliza, wustita y ferrita²³.

Cuando la escoria se enfría lo suficiente rápido por debajo de los 800°C, se forma un vidrio, el cual es un cemento hidráulico latente. El enfriamiento se efectúa más a menudo mediante el rociado de gotas de la escoria fundida con chorros de agua a alta presión. Esto da un material húmedo, arena, que cuando se seca y se muele se llama escoria granulada de alto horno molida y con frecuencia contiene más del 95% de fase amorfa.

Las EGAH tienen capacidad hidráulica latente o potencial, es decir que finalmente molidas y amasadas con agua son capaces de fraguar y endurecer formando productos de hidratación similares a los que se encuentran en las pastas de cemento portland, aunque con tiempos de reacción bastantes largos.

La velocidad de reacción de la EGAH con el agua es muy lenta, debido a la formación de una capa ácida rica en sílice alrededor de los granos de ésta, la cual actúa como una barrera que impide la penetración del agua hacia el interior de la estructura. Por lo tanto, para poder aumentar su reactividad la escoria requiere de una activación, ya sea mecánica, térmica o química²¹.

La activación química es la más utilizada, ésta puede ser de naturaleza alcalina mediante la acción del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , Na_2CO_3 , silicatos de sodio, etc, ya que, a valores de pH altos los enlaces de Si-O y Al-O presentes en la estructura vítrea de la escoria se rompen con facilidad, dando lugar a la precipitación de productos de baja solubilidad como silicatos de calcio hidratado, aluminatos de calcio o de magnesio hidratado²⁴.

Wan et. al. ²⁵ investigaron las reacciones de activación de la escoria, encontrando que éstas son dominadas por pequeñas partículas de tamaño alrededor de 2 μm , las cuales reaccionan completamente dentro de un rango de 24 horas comparadas con las de tamaño superiores a 20 μm , que reaccionan muy lentamente en cementos y en sistemas activados alcalinamente. También se ha reportado que partículas menores a 10 μm contribuyen al desarrollo de la resistencia temprana a los 28 días²¹.

2.2.3. Interacción química metacaolín y escoria granulada de alto horno

La adición de Calcio (Ca) juega un papel importante en las propiedades mecánicas finales de la pasta de geopolímero⁴. Las mezclas de geopolímeros base MK-EGAH han mostrado buena coexistencia de fases, dando como resultado resistencias a la compresión mayores que otras mezclas de precursores con metacaolín²⁶.

Los geopolímeros base metacaolín demandan grandes cantidades de agua para mejorar la trabajabilidad en las pastas. Una alternativa a este problema es la introducción de escorias de alto horno en mezclas con metacaolín, dando como resultado una reducción en la demanda de agua. Esto ha beneficiado la resistencia a la compresión en pastas y concretos. Además, con el aumento del contenido de MK generalmente se retrasan los tiempos de fraguado mejorando la manejabilidad, y aunque se reduce la resistencia mecánica, se mejora la resistencia a la carbonatación^{27,28,29,30}

Yip et. al.²⁶ encontraron que la sustitución del 20% de MK por fuentes de silicatos de calcio (escorias) en mezclas de geopolímeros tienen efectos variables. Se ha observado que la adición de calcio en bajas concentraciones en cualquier forma soluble o escasamente soluble puede acelerar el tiempo de fraguado y el endurecimiento en pastas de geopolímero. Esto se le puede atribuir a la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ó silicatos de calcio hidratados en la solución creando sitios de nucleación, los cuales permiten la formación rápida del gel de GP³¹, además bajas concentraciones de álcalis en mezclas de GP base MK y EGAH permiten la formación de gel C-S-H junto al gel geopolimérico incrementando la resistencia²⁶.

2.2.4. Activadores: Hidróxido de sodio y silicato de sodio

La solución alcalina o solución activadora es muy importante para la formación de materiales de aluminosilicatos y la disolución de Si y Al. Los activadores alcalinos más utilizados son el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH)³².

El uso de NaOH como activador en la síntesis de geopolímeros base metacaolín y ceniza volante es altamente extenso debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y baja viscosidad⁴, además, tiene un efecto importante en la estructura y resistencia a la compresión durante el proceso de geopolimerización. Cabe destacar que la concentración del NaOH asegura un mejor acoplamiento de las partículas sólidas en la fase acuosa, así como su estructura final en el sistema geopolimérico³³. Las reacciones de hidratación en la activación de la EGAH se aceleran a primeras edades y se mantienen constantes de 3 a 7 días con el uso del NaOH²⁴.

En la activación de pastas de geopolímeros base EGAH se puede utilizar relativamente poca cantidad de solución alcalina y éstos pueden ser curados en un tiempo razonable bajo condiciones ambientales²⁶, debido a que la presencia de silicato de sodio incrementa la trabajabilidad de las pastas, aumentando la resistencia a la compresión³⁴.

2.3. Síntesis

Palomo A. et. al.³⁵ clasificaron a estos cementos alcalinos (sistemas CaO-SiO₂-Al₂O₃) en 3 grupos diferentes: cementos moderadamente ricos en calcio (como la activación de la escoria), cementos de bajo contenido de calcio (activación del metacaolín, ceniza volante, entre otros) y cementos híbridos. En este trabajo solamente se describirán los de alto y bajo contenido de calcio.

2.3.1. Cementos moderadamente ricos en calcio

Un ejemplo del modelo de activación de materiales con moderado contenido de calcio $[(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}]$, es la escoria granulada de alto horno ($\text{SiO}_2+\text{CaO}>70\%$). El producto principal que se forma durante la reacción es el gel C-A-S-H (aluminosilicato de calcio hidratado), similar al gel que se obtiene durante la hidratación del cemento portland, en donde el aluminio ocupa un pequeño porcentaje en la estructura formando un gel llamado C-A-S-H. Mediante esta activación pueden formarse varios productos secundarios incluyendo hidrotalcita, calcita, AFm y Aft (monosulfoaluminato), dependiendo del tipo de activador, concentración, estructura y composición de la escoria, y condiciones de curado de las pastas.

Se ha demostrado que el producto sólido formado por la activación alcalina de la escoria es dependiente del pH, así como la mezcla de gel geopolimérico, fases de silicato de calcio hidratado e hidróxido de calcio³⁶.

2.3.2. Cementos de bajos en calcio

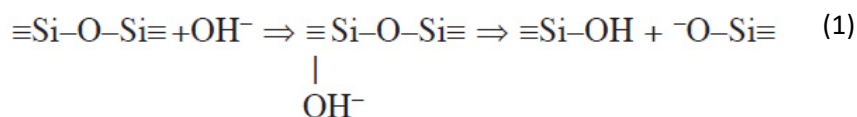
Los materiales basados en aluminio y silicio [sistemas $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$] involucran la activación de cementos con bajo contenido de calcio (CaO) como el metacaolín o ceniza volante tipo F (provenientes de plantas de energía térmica). Para la síntesis de estos materiales se requieren condiciones de trabajo más altas comparadas con los cementos ricos en calcio, con medios alcalinos altos y temperaturas de curado que oscilan entre los 60°C a 200°C, el producto principal de reacción que se forman en esta síntesis es un polímero alcalino inorgánico tridimensional llamado gel N-A-S-H (geopolímero).

2.4. Mecanismos de Síntesis

Glukhovsky³⁷ propuso un modelo general que describe el mecanismo de reacción de la activación alcalina en materiales silicoaluminosos, el cual está conformado por varias etapas las cuales a continuación se describirán.

2.4.1. Primera etapa: Destrucción-coagulación

En esta etapa ocurre un proceso de disgregación, el cual se basa en el rompimiento de los enlaces Me-O, Si-O-Si, Al-O-Al y Al-O-Si en el comienzo del material (donde Me = metal alcalino). La separación de los enlaces covalentes Si-O-Si y Al-O-Al requieren condiciones de reactividad que solo pueden alcanzarse si se varia la fuerza iónica añadiendo iones donadores de electrones (tales como metales alcalinos) para elevar el pH en el medio. Los iones OH⁻ inician rompiendo los enlaces Si-O-Si (véase ec.1):

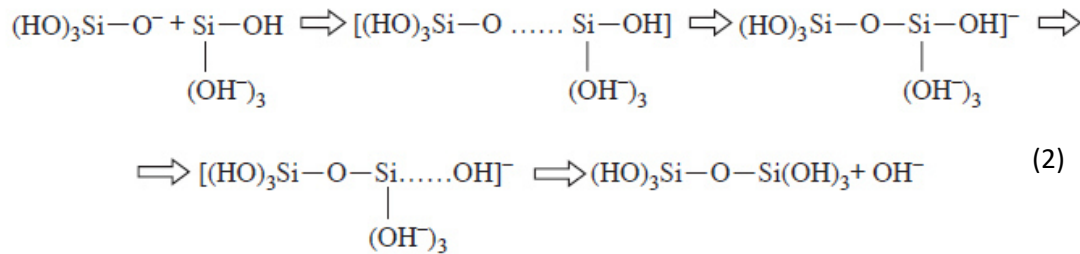


Esto se produce por la acción los iones OH⁻ redistribuyendo la densidad de los electrones alrededor del átomo de silicio provocando que los enlaces de Si-O-Si sean más susceptibles a la ruptura.

2.4.2. Segunda etapa: Coagulación-condensación

En esta segunda etapa, la acumulación aumenta el contacto entre los productos disgregados formando una estructura coagulada donde toma lugar la policondensación.

La condensación del ácido silicílico incrementa con altos valores de pH, en los que se disocia ligeramente o en un estado molecular. Por lo tanto, en un pH mayor a 7, la disgregación de los enlaces Si-O-Si brinda un incremento de complejos hidroxilados $\text{Si}(\text{OH})_4$, los cuales se condensan para formar nuevos enlaces Si-O-Si, generando los siguientes dímeros (véase ec.2):



Esta reacción es acelerada o catalizada mediante los iones OH^- . Los grupos formados mediante la polimerización del ácido ortosilicato pudieran crecer en todas las direcciones, generando partículas coloidales. Además, los aluminatos también participan en las reacciones de polimerización, sustituyéndose isomorfamente por tetraedros de silicato. Mientras que los metales alcalinos catalizan la destrucción de la primera etapa, en las últimas dos, éstos forman parte como componente estructural.

2.4.3. Tercera etapa: Condensación- cristalización

En esta etapa la presencia de partículas en la fase sólida inicial provoca la precipitación de productos cuya composición está determinada por la composición química y mineralógica de la fase inicial, así como de las condiciones de endurecimiento. Inicialmente, el contacto entre las partículas sólidas y la solución alcalina hace que el componente amorfo de las partículas se disuelva liberando aluminatos y silicatos, probablemente en forma de monómeros.

Autores como Fernández-Jiménez³⁸, Provis y Duxon³⁹, han ampliado y desarrollado las teorías para explicar la formación de polímeros inorgánicos

alcalinos. En este modelo se incorporan dos etapas que rigen la síntesis de zeolita: (1) la primera etapa es la nucleación en donde los aluminosilicatos se disuelven en el medio alcalino, favoreciendo la formación de precursores de zeolita (esta etapa engloba las dos primeras etapas de Glukhovsky³⁷ y es dependiente de parámetros cinéticos y termodinámicos); (2) la segunda etapa, en la que los núcleos alcanzan un tamaño crítico y comienzan a desarrollarse cristales.

Duxon et. al.⁴⁰ desarrollaron el modelo conceptual de geopolimerización que se muestra a continuación en la Figura 2. En él se observa en la primera etapa una disolución de los aluminosilicatos en monómeros; posteriormente empieza la formación de monómeros, trímeros, tetrameros, hasta que la solución se precipita y forma un gel de aluminosilicatos que se denomina gel 1 y es rico en aluminio. Según Fernandez-Jimenez⁴¹ el medio reactivo disuelve más rápido al aluminio debido a que los enlaces entre Al-O son más débiles que los de Si-O. Conforme la reacción continua, se disuelven los grupos Si-O, incrementando la concentración de silicio en el medio, formando así un gel llamado gel 2. La reorganización estructural de este proceso determina la composición final del material, así como las propiedades físicas de éste⁴.

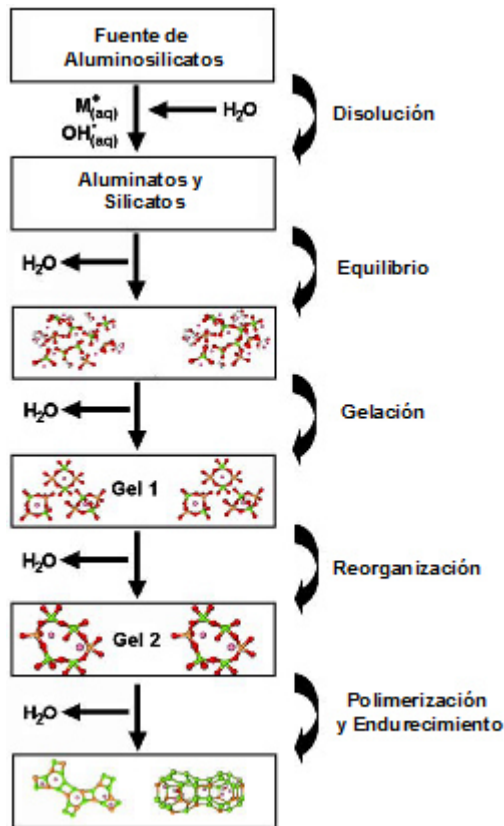


Figura 2. Esquema de geopolimerización de Duxon⁴

En la activación de los materiales con alto contenido de calcio, los productos de reacción son similares a los productos que se forman en la hidratación del cemento portland, un gel tipo C-S-H denominado silicato de calcio hidratado con aluminio en su composición o gel C-A-S-H, en donde su estructura y la presencia de otras fases o componentes secundarios dependen del tipo y concentración del activador utilizado, la estructura y composición de la escoria y condiciones de curado en las cuales el material endurece⁴².

2.5. Propiedades y Aplicaciones

Se ha demostrado que los geopolímeros poseen buena resistencia a la compresión y a la carbonatación⁴³; esto depende directamente del tipo de precursor y activador alcalino. Otra de las propiedades interesantes en los GP es su buena resistencia al ataque por ácidos⁴.

Davidovits et. al.^{44,45} reportaron que los materiales preparados a partir de silicato de sodio, silicato de potasio y metacaolín, presentaron buena resistencia al calor teniendo buena estabilidad térmica alrededor de los 1200°C a 1400°C.

Se ha observado que, los cementos activados alcalinamente base EGAH presentan buenas propiedades mecánicas debido al desarrollo del gel C-A-S-H²⁶.

2.5.1. Aplicaciones

La aplicación principal de los geopolímeros es reducir el CO₂ que se produce en la fabricación del cemento.

Dependiendo del tipo de precursor y relaciones molares, estos materiales pueden tener diferentes aplicaciones. Por ejemplo, en la Universidad de Queensland, en Australia, se construyó un edificio ecológico donde el piso fue hecho de concreto de geopolímero⁴⁶. También en Australia se construyó la pista de un aeropuerto con este concreto⁴⁷. Debido a que estos materiales tienen buena resistencia térmica se han fabricado compuestos de fibra de carbono con una matriz de geopolímero para el uso de cabinas interiores en aeronaves⁴⁸.

Estos materiales se caracterizan por tener buenas propiedades por si solos; sin embargo, estudios recientes demuestran que la incorporación de nanomateriales en pastas y morteros de CP ordinario y GP tienen un gran potencial para ser utilizados como materiales efectivos en aplicaciones de construcción en el campo de la ingeniería civil, ya que contribuye al desarrollo del mejoramiento de las propiedades físicas y químicas en estos materiales.

2.6. Nanotecnología en cementos

La nanotecnología se refiere al entendimiento y manipulación de materiales a nanoescala que van desde 0.1 nm a 100 nm⁴⁹, los cuales han sido desarrollados con la finalidad de mostrar diferentes características y mejorar algunas propiedades.

En el sector de la construcción, el uso de las nanopartículas, nanotubos de carbono y nanofibras brindan la capacidad de desarrollar materiales estructurales más resistentes y duraderos, así como la fabricación de nuevos materiales, recubrimientos, dispositivos y sistemas funcionales con mejor rendimiento para su uso en la construcción⁵⁰.

Pacheco-Torgal F. et. al.⁵¹ realizaron un estudio sobre nanotecnología en materiales cementantes y reportaron que el análisis a nanoescala de los productos de hidratación del cemento portland podría permitir la fabricación de mezclas más durables. Gdoutos-Konsta et. al.⁵² estudiaron el efecto de nanofibras de carbono en pastas de cemento, observando un incremento en la resistencia a la compresión.

Cabe mencionar que el uso de nanopartículas en materiales cementantes han mostrado potencial significativo en la protección del ambiente y mejorar la sostenibilidad.

2.7. Uso de nanopartículas en materiales cementantes

En años recientes se ha investigado el uso de nanopartículas en pastas de cemento para aumentar la resistencia y durabilidad de los materiales compuestos cementantes, permitiendo obtener mezclas más duraderas. Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂), dióxido de silicio (SiO₂), carbonato de calcio (CaCO₃) y arcillas calcinadas han sido ampliamente utilizadas con especial relevancia en la construcción como rellenos, aditivos en revestimientos, en pinturas, adhesivos, sellantes, etc⁵⁰.

Porro A. et. al.⁵³ emplearon nanopartículas de sílice (NS) para incrementar la resistencia a la compresión en pastas de cementos, en donde su incremento dependía del contenido de NS, relación agua/cementante y tiempo de curado.

En la industria de la construcción, una de las aplicaciones más conocida de los nanomateriales semiconductores, tales como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 y CdSe es la actividad fotocatalítica. Sin embargo, el TiO_2 es el más utilizado debido a su buena estabilidad y baja toxicidad^{54,55,56}.

2.7.1. Nanopartículas de TiO_2

El dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas; anatasa, rutilo y brookita, cada una de estas estructuras consiste en cationes de Ti^{+4} en el centro del octaedro de oxígeno. Aunque el rutilo es uno de los más utilizados como pigmento blanco en la industria de pinturas, la anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica.

La actividad fotocatalítica del TiO_2 se empezó a investigar en los años 50's, pero fue hasta 1972 cuando Fujishima y Honda⁵⁷ aplicaron la fotocatálisis en la separación del agua por medio de electrodos de dióxido de titanio.

El TiO_2 en forma de anatasa es el semiconductor fotocatalítico más conocido y que posee una fuerte capacidad de oxidación, debido al valor de la energía de su banda prohibida de 3.2 eV, que corresponde al ultravioleta con una longitud de onda de 385nm. Además de proveer propiedades fotocatalíticas, se ha reportado que la incorporación de nanopartículas de TiO_2 puede acelerar la hidratación del cemento portland a edades tempranas, aumentando la resistencia a la compresión y tensión, y mejorando la resistencia a la abrasión del concreto⁵¹.

Algunos estudios previos han mostrado que materiales de construcción con nanopartículas de TiO_2 , pueden oxidar a los contaminantes adsorbidos en la superficie al ser expuestos a radiación solar, indicando propiedades de autolimpieza^{58,59}.

2.8. Fotocatálisis heterogénea

Un fotocatalizador es una sustancia semiconductor, la cual puede ser activada químicamente mediante radiación de luz dando como resultado reacciones de oxidación y reducción.

La fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador (ver Figura 3). La fotocatálisis heterogénea es un fenómeno superficial en donde una molécula contaminante se absorbe a la superficie de un fotocatalizador y éste en presencia de luz ultravioleta o radiación solar es capaz de descomponer o degradar a la molécula mediante un intercambio de cargas.

El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la excitación de un sólido-catalítico, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda. Este proceso tiene lugar a partir de la irradiación del TiO_2 con luz de una energía suficiente como para igualar o superar el ancho de la banda prohibida del semiconductor, produciendo la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). De este modo se crean pares electrón-hueco (e^-/h^+) (Ec. 1), que pueden migrar a la superficie del catalizador, quedando atrapadas en sitios superficiales (Ec. 2 y 3) y reaccionar con las especies adsorbidas (Ec. 4 y 5). Los huecos (estados vacíos) que se forman en la banda de valencia del sólido, reaccionan con especies donadoras de electrones, como moléculas de agua o iones hidroxilos unidos a la superficie del catalizador, generando los radicales hidroxilos (OH^\bullet), principales responsables de la degradación de la materia orgánica. A su vez, los electrones que llegan a la banda de conducción pueden reaccionar con una especie aceptora como el O_2 , dando lugar a radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$, que participan adicionalmente en la oxidación de la materia orgánica. No obstante, en competencia con los procesos de transferencia de carga, tienen lugar los procesos de recombinación (Ec. 6 y 7), en los que el par electrón-hueco

se recombina antes de reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie catalítica^{60,61}.

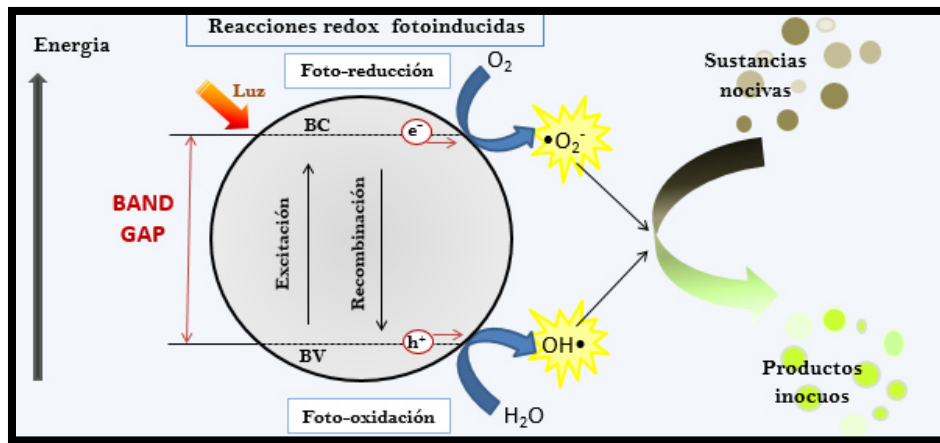
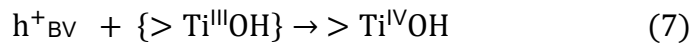
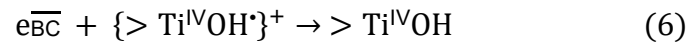
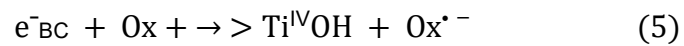
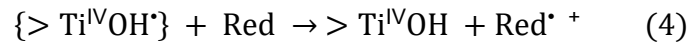
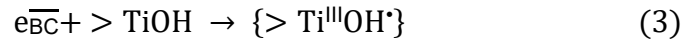
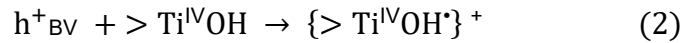
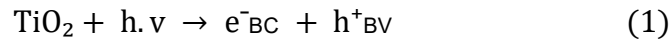


Figura 3. Esquema de fotocatalisis⁶²

2.9. Medición de la actividad Fotocatalítica

Para la caracterización de la actividad fotocatalítica en materiales de construcción se utilizan diferentes técnicas, las cuales se describen a continuación:

2.9.1. Cuantificación de radicales OH

En esta técnica se cuantifican los radicales hidroxilos en los materiales cementantes mediante la fotoluminiscencia, la cual detecta los iones OH^- . Para esta cuantificación se utiliza un indicador como ácido tereftálico o cumarina (benzopirona), en donde capturan los radicales OH^- y producen compuestos fluorescentes que son detectados mediante espectroscopía de fluorescencia. La intensidad de la fluorescencia es proporcional a la cantidad de iones OH generados⁶³.

Jimenez et. al.⁶⁴ estudiaron el comportamiento fotocatalítico de morteros con TiO_2 mediante una solución de TAH (tereftalato + hidróxido de sodio) y encontraron que este método cuantitativo puede ser reproducible para la medición de la actividad fotocatalítica independiente de las especies contaminantes, además puede ser un método comparable con la medición de la degradación de gases NOX.

2.9.2. Auto-limpieza en materiales cementantes

Una superficie autolimpiable, es definida como una superficie que es capaz de limpiarse sola a través de un fenómeno natural sin involucrar trabajo manual. La auto-limpieza en los materiales de construcción tiene un potencial para mantener las superficies de los edificios limpias y reducir el mantenimiento². Esta auto-limpieza es una propiedad de la fotocatálisis heterogénea que se determina mediante el monitoreo de la descomposición de colorantes orgánicos (como la rodamina b y el azul de metileno) y se basa en la Norma Europea UNI-11259:2008, la cual utiliza el método de colorimetría CIELAB.

2.9.2.1. CIELAB

El espacio de color $L^*a^*b^*$, también conocido como CIELAB, es actualmente uno de los espacios de color usado para evaluar el color de un objeto. Éste es ampliamente usado porque correlaciona los valores numéricos de color consistentemente con la percepción visual humana. Investigadores y fabricantes⁶⁵ lo usan para evaluar los atributos de color, identificar inconsistencias, y expresar sus resultados en otros en términos numéricos. El espacio de color $L^*a^*b^*$ fue modelado en base a una teoría de color oponente que establece que dos colores no pueden ser rojo y verde al mismo tiempo o amarillo y azul al mismo tiempo. Como se muestra a continuación, L^* indica la luminosidad y a^* y b^* son las coordenadas cromáticas.

L^* =luminosidad

a^* = coordenadas rojo/verde (+a indica rojo, -a indica verde)

b^* = coordenadas amarillo/azul (+b indica amarillo, -b indica azul)

Los instrumentos de medición de color, incluyendo espectrofotómetros y colorímetros, pueden cuantificar estos atributos de color fácilmente. En ellos se determina el color de un objeto dentro del espacio de color y muestran los valores para cada coordenada L^* , a^* , y b^* ⁶⁵. En el caso de las pruebas de autolimpieza se utiliza la medición de la coordenada a^* , debido a que la rodamina b es un colorante que tiene tintes rojizos, por lo cual la coordenada a^* muestra valores entre el rojo y verde, dando un resultado más exacto de autolimpieza.

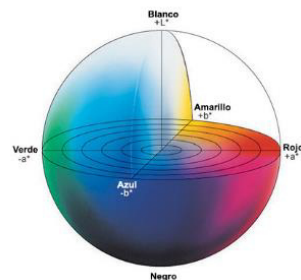


Figura 4. Espacio de color cielab⁶⁵

2.10. Hipótesis

Es posible mejorar las propiedades mecánicas, físicas y químicas de los cementos activados alcalinamente base metacaolín y escoria granulada de alto horno con la adición de nanopartículas de TiO_2 ; observando propiedades fotocatalíticas de autolimpieza.

2.11. Objetivo General

Mejorar las propiedades mecánicas de los materiales activados alcalinamente sintetizados con metacaolín y escoria granulada de alto horno, adicionando nanopartículas de TiO_2 .

2.12. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar cementos activados alcalinamente con diferentes porcentajes de escoria, metacaolín y nanopartículas de TiO_2 para establecer una relación entre sus propiedades y proporcionamientos.
- ✓ Evaluar la resistencia a la compresión hasta por 90 días.
- ✓ Caracterizar las muestras mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X en polvo (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ✓ Sintetizar morteros de geopolímeros para la medición de las propiedades fotocatalíticas de autolimpieza mediante la degradación de la rodamina b y cuantificación de radicales hidroxilo mediante espectroscopía de fluorescencia.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se dividió en cuatro etapas. La primera etapa consistió en la caracterización de la materia prima. Posteriormente, la segunda etapa incluyó llevar a cabo una serie de pruebas preliminares en donde se obtuvo la formulación adecuada. La tercera etapa consistió en la síntesis de pastas de geopolímeros base MK, EGAH y mezclas de estos dos con la adición de las nanopartículas de TiO_2 . Finalmente, en la cuarta etapa se fabricaron morteros de GP para la medición de las propiedades fotocatalíticas.

3.1. Materia prima

La materia prima que se utilizó en la síntesis de las pastas de cementos activados alcalinamente (CAA) fueron las siguientes:

a) Precursores:

- Caolín comercial rosa de la industria Koprimo, proveniente del estado de Hidalgo; éste se transformó a su fase metaestable (metacaolín) mediante un tratamiento térmico.
- Escoria granulada de alto horno que fue proporcionada por Altos Hornos de México (AHMSA), localizada en Monclova, Coahuila.

b) Activadores alcalinos:

Como agentes activadores se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) en escamas purificado y silicato de sodio (SS) grado industrial.

- c) Las nanopartículas de TiO_2 fueron donadas por Industrias Evonik, las cuales tienen como nombre comercial AEROXIDE P-25 TiO_2 .

3.2. Etapa 1: Caracterización de materia prima

3.2.1. Metacaolín

El Metacaolín fue producido mediante la calcinación del caolín a una temperatura de 800°C durante un periodo de 6 horas. Antes y después del tratamiento térmico se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) para observar la descomposición de la caolinita y algún indicio de fases cristalinas. Las condiciones del análisis fueron las siguientes: 5 a 60° en 2θ a un paso de 0.02° con una velocidad de 31.5 segundos. Además, se analizó también la composición química del metacaolín por fluorescencia de rayos X (FRX) del metacaolín.

Posteriormente, por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier FT-IR se analizó el metacaolín. Para esto se prepararon películas transparentes con KBr, en una relación 1:100, cemento: KBr, la mezcla se homogenizó en un mortero de ágata y fue llevada a una prensa hidráulica manual, para la obtención de las pastillas. La morfología del metacaolín se observó mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el modo de electrones secundarios.

3.2.2. Escoria

Para el acondicionamiento de la escoria se llevó a cabo inicialmente un secado a 120°C. Posteriormente, se llevó la materia prima a un molino de bolas por aproximadamente 60 minutos, para obtener un tamaño de partícula adecuado que pudiera pasar en su totalidad en la malla No. 200 (granulometría de 75 micras). Una vez obtenida el tamaño adecuado de la escoria se caracterizó mediante FRX para obtener su composición química y por DRX para conocer las fases presentes en el material y conocer el contenido de fases amorfas y cristalinas.

3.2.3. Nanopartículas de TiO_2

Las nanopartículas de TiO_2 fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X para observar las fases presentes.

3.3. Etapa 2: Pruebas Preliminares

Se realizaron pruebas preliminares con diferentes relaciones molares sílice/alúmina (S/A), óxido de sodio/ sílice (N/S), agua/ óxido de sodio (H/N), que fueron seleccionadas en base a los trabajos realizados por Balandrán⁶⁶ y González⁶⁷, respectivamente.

Las relaciones utilizadas de las pastas base metacaolín definidas como P-1 al P-6, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Relaciones molares para metacaolín.

Muestra	S/A	N/S	H/N
P-1	4.4	0.26	10
P-2	4.4	0.22	10
P-3	4.4	0.30	10
P-4	4.6	0.30	10
P-5	4.4	0.28	10
P-6	4.6	0.26	11

Para el caso de la escoria de alto horno se utilizaron relaciones molares fijas de $\text{S/A}=7.4$, $\text{N/S}=0.15$ y $\text{H/N}=14$. Posteriormente se llevaron a cabo pruebas preliminares de mezclas base MK-EGAH con porcentajes 50:50% respectivamente, variando la relación molar del metacaolín (sistemas P-7 a P-9), como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Relaciones molares del metacaolín para mezclas con EGAH.

Muestra	S/A	N/S	H/N
P-7	4.4	0.30	10
P-8	4.4	0.28	10
P-9	4.6	0.26	11

En las pruebas preliminares se analizaron las siguientes características: fluidez, trabajabilidad, porosidad y resistencia a la compresión. En base a esto fue seleccionada la relación molar **P-5** que consiste en $S/A=4.4$, $N/S=0.28$ y $H/N=10$; para posteriormente elaborar pastas con la adición de nanopartículas de TiO_2 en los porcentajes de 0.5, 1, 2, 3 y 5%.

3.4. Etapa 3: Síntesis de pastas

Una vez realizadas las pruebas preliminares, fueron seleccionados los siguientes sistemas para la elaboración de las pastas: para el metacaolín, relaciones molares de $S/A=4.4$, $N/S=0.28$ y $H/N=10$ y para la escoria de $S/A=7.4$, $N/S=0.15$ y $H/N=14$. Posteriormente, se fabricaron los sistemas presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Sistemas de síntesis de pastas finales.

Sistema de Geopolímero	%MK	%EGA H	% TiO_2
T1	100	0	0
T2	100	0	0.5
T3	100	0	1
T4	0	100	0
T5	0	100	0.5
T6	0	100	1
T7	25	75	0
T8	25	75	1
T9	50	50	0
T10	50	50	0.5
T11	50	50	1
T12	75	25	0
T13	75	25	1

La síntesis de las pastas de geopolímeros se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Se preparó la solución alcalina con agua destilada, NaOH y SS. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente.
2. En el caso de las pastas con adiciones de nanopartículas, éstas fueron incorporadas a la solución alcalina y mezcladas durante 5 minutos.
3. Una vez pesados los precursores se añadieron a la solución alcalina y fueron mezclados en un agitador mecánico marca IKA modelo RW20 50Hz a 500 rpm durante 15 minutos. El mezclado se realizó en base al trabajo de Salahuddin et. al⁶⁸.
4. La mezcla fue vaciada en moldes cúbicos de acrílico de 2.5 cm y cubierta con una película plástica para evitar pérdida de agua, pre-curándose durante dos horas a temperatura ambiente.
5. Posteriormente, se les realizó un curado en una estufa a $60\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.
6. Las muestras se desmoldaron y fueron colocadas en contenedores de polietileno herméticos, dentro de una cámara a temperatura constante para evitar la carbonatación. Estas muestras se almacenaron a diferentes días de curado de 7 a 90 días para su posterior caracterización.

3.5. Etapa 4: Síntesis de morteros

Se fabricaron morteros de acuerdo con la norma ASTM 305 y ASTM 109, utilizando una relación 1:2.75 (precursor:arena sílice) para la medición de actividad fotocatalítica, con las mismas proporciones de las pastas que se describieron en la Tabla 4.

Una vez realizadas las pruebas preliminares, fueron seleccionados los siguientes sistemas para la elaboración de las pastas: para el metacaolín, relaciones molares de **S/A=4.4**, **N/S=0.28** y **H/N=10** y para la escoria de **S/A=7.4**, **N/S=0.15** y **H/N=14**. Posteriormente, se fabricaron los sistemas presentados en la Tabla 3.

Tabla 4. Sistemas de síntesis de morteros para medición de propiedades fotocatalíticas.

Sistema	%MK	%EGAH	% TiO ₂	Arena sílice
T1	100	0	0	2.75
T2	100	0	0.5	2.75
T3	100	0	1	2.75
T4	0	100	0	2.75
T5	0	100	0.5	2.75
T6	0	100	1	2.75
T7	25	75	0	2.75
T8	25	75	1	2.75
T9	50	50	0	2.75
T10	50	50	0.5	2.75
T11	50	50	1	2.75
T12	75	25	0	2.75
T13	75	25	1	2.75

3.6. Caracterización de las muestras

3.6.1. Resistencia a la compresión

Después de obtener las pastas de geopolímero, se realizaron los ensayos de resistencia a la compresión en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (unidad Saltillo) en una máquina de compresión Controls Modelo 65-L1301 con una celda de carga de 250 kN y a una velocidad constante de carga de 500N/s (la velocidad de carga se ajustó en base al trabajo Burciaga⁶⁹). Los sistemas se ensayaron a los 7, 14, 28 y 90 días de curado. Después de realizar los ensayos se almacenó el centro de cada muestra y se sumergió en acetona para detener la reacción de hidratación. Adicionalmente, se secaron las muestras a 40°C para evaporar la acetona y se utilizaron para su posterior caracterización.

3.6.2. Difracción de rayos X

Se analizaron los diferentes sistemas de pastas a 7 y 90 días de curado mediante difracción de rayos X (DRX) para observar si existía presencia de fases cristalinas en las pastas y saber si había algún corrimiento del halo amorfo, lo que está relacionado con la reactividad del sistema. En la caracterización, se utilizó el método de difracción de polvos y para esto se molieron las muestras en un molino planetario. Los polvos se analizaron de 5 a 60° en 2θ a un paso de 0.02° con una velocidad de 31.5 segundos.

3.6.3. Microscopía electrónica de barrido

Con la finalidad de llevar a cabo el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras secas fueron montadas en resina epóxica para posteriormente pulirse con lijas de carburo de silicio (SiC) de 60, 80, 120, 240, 320, 600, 800, 1200 y 2400 y en paño con pasta de diamante de 0.5 y 1 μm . Las muestras se lavaron con alcohol isopropílico en un baño de ultrasonido durante 15 segundos. Finalmente, las muestras fueron recubiertas con oro para hacerlas conductoras.

En el análisis se utilizó un microscopio JEOL modelo JSM 6510L, empleando la técnica de electrones retrodispersados, en un voltaje de 20kV a 500 y 1000X. Para realizar análisis puntuales y mapeos en diferentes áreas de las muestras mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) se utilizó un tiempo de exposición de 60s y un tiempo muerto de 15-25%.

3.6.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

El análisis mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se realizó preparando películas transparentes de los sistemas curados por 7

y 90 días. Se utilizó KBr en relación 1:100, geopolímero:KBr, homogenizando los polvos en un mortero de ágata, para después preparar las películas en una prensa hidráulica manual marca CARVER con una carga de 7 toneladas durante 5 minutos. Una vez preparadas las películas se analizaron por FT-IR en el intervalo de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ para la obtención de las bandas características de los geopolímeros.

3.6.5. Pruebas de Autolimpieza

Se realizaron pruebas de autolimpieza mediante la degradación de la Rodamina B a los morteros de geopolímeros (véase Tabla 4). Estos ensayos están basados en la Norma europea UNI 11259:2008, la cual evalúa la actividad fotocatalítica en mezclas hidráulicas. Este es un método de colorimetría referenciado por el espacio de color CIELAB, particularmente en la coordenada a^* , la cual representa el eje de color verde-rojo. El acondicionamiento que se le realizó a las muestras fue el siguiente:

- Se realizó un pretratamiento en las muestras 3 días antes del ensayo para delimitar un área circular de $22\pm 2\text{ cm}^2$.
- Se añadieron 3 ml de rodamina con una concentración de 0.0083g/L (2 días antes de empezar el ensayo).
- Se dejaron secar y se introdujeron a una cámara húmeda (20°C y $60\pm 10\%$ HR) durante 24 horas.
- El ensayo se realizó colocando los morteros en una cámara de humedad a 20°C y 70% HR debajo de una lámpara con radiación UV con una intensidad de $3.75\pm 0.25\text{ W/m}^2$.
- Las muestras fueron medidas a las 0, 4 y 26 horas con la ayuda de un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2300d utilizando la técnica CIELAB.



Figura 5. Degradación de rodamina B en morteros.

3.6.6. Cuantificación de radicales hidroxilo

El procedimiento para llevar a cabo esta cuantificación de los radicales hidroxilo en morteros fue el siguiente:

- Se preparó una solución de tereftalato + hidróxido de sodio (TAOH) siguiendo el procedimiento realizado por Jimenez-Relinque⁶⁴.
- Se pre-acondicionaron los morteros pegando con silicón una celda al mortero como se muestra en la Figura 6 y se mantuvieron en un ambiente controlado a una temperatura $T = 25 \pm 5^\circ\text{C}$ y $\text{HR} = 60 \pm 10\%$.
- Se añadieron 10 mililitros de la solución TAOH a la celda y se agitó por 40 minutos bajo la irradiación de luz UV con una intensidad de luz de 8.2 W/m^2 .

Las soluciones se midieron en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer, LS-55 bajo una excitación $\lambda_{exc} = 315 \text{ nm}$ y una emisión $\lambda_{em} = 425 \text{ nm}$



Figura 6. Medición de radicales OH.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización de la Materia Prima

4.1.1. Metacaolín

Las fases presentes en el caolín y el metacaolín fueron analizadas mediante difracción de rayos X. De esta forma, en la Figura 7 se observa que después del tratamiento térmico las principales reflexiones del caolín desaparecieron (+), permaneciendo únicamente las reflexiones del cuarzo. En el metacaolín se puede observar una reflexión entre 15 y 35° en 2θ , característico de su estructura amorfa⁴. La composición química del MK se obtuvo mediante FRX y se muestra en la Tabla 5.

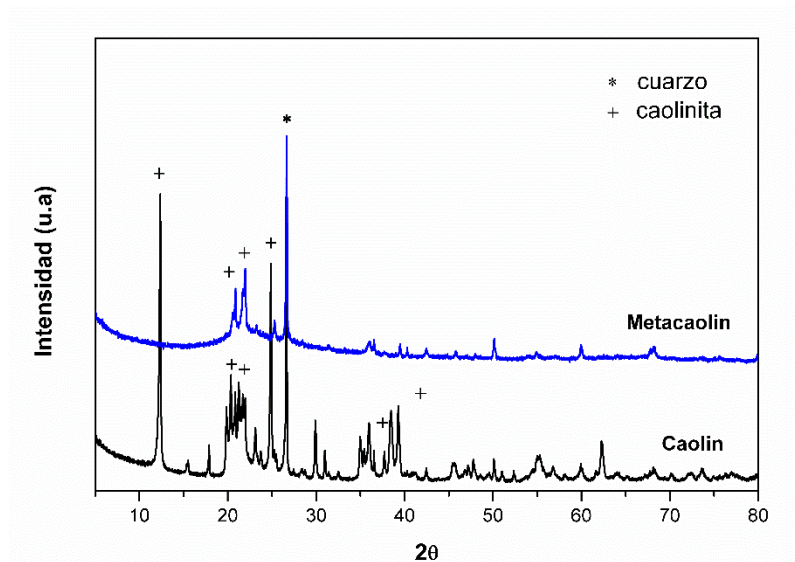


Figura 7. DRX caolín sin y con tratamiento térmico.

Mediante microscopia electrónica de barrido se obtuvo la morfología y tamaño de partícula del metacaolín. En la Figura 8 se observa que el metacaolín tiene una

morfología esponjosa irregular con tamaño promedio de partícula de 13 micras.
(resultado de la medición de cinco campos).

Tabla 5. Composición química del metacaolín.

Óxidos	%
SiO ₂	59.59
Al ₂ O ₃	34.91
Fe ₂ O ₃	1.52
CaO	0.20
MgO	0.05
SO ₃	0.41
Na ₂ O	0.07
K ₂ O	0.08
TiO ₂	0.98
P ₂ O ₅	0.15

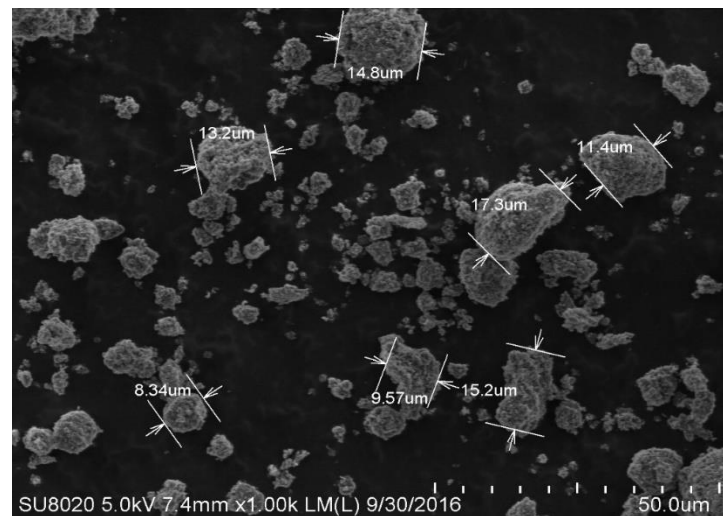


Figura 8. Morfología del metacaolín.

Adicionalmente, se analizó mediante FT-IR el caolín sin calcinar y después del tratamiento térmico a 800°C, ver Figura 9. En la Tabla 6 se representan las bandas características que son posibles de encontrar en los materiales geopoliméricos.

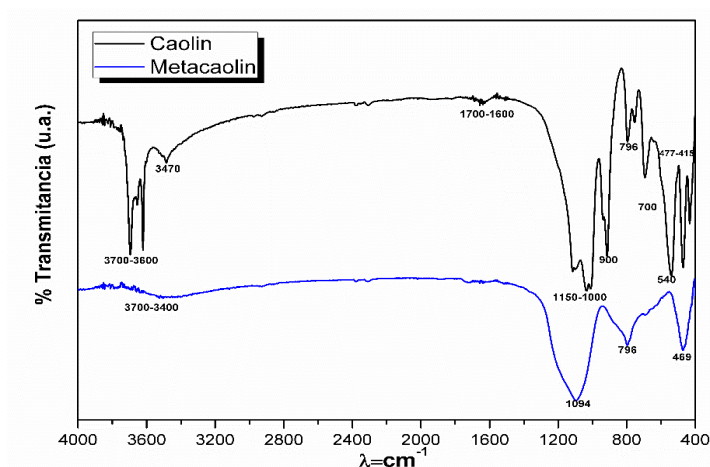


Figura 9. Espectro de FT-IR del caolín y metacaolín.

En los espectros de infrarrojo se puede observar claramente que, al realizar el tratamiento térmico al caolín, hay un rompimiento de las bandas situadas en la región 3700-3600 cm^{-1} que corresponden a los enlaces —OH . Esto se debe a la deshidroxilación que le ocurre al caolín al calcinarlo y convertirlo en un material con desorden en su estructura interna dejándolo en su fase metaestable. También es posible observar una disminución de la banda en la región 1700-1600 cm^{-1} que corresponde a los enlaces y vibraciones O—H—O que pudieron provocarse por los enlaces débiles de las moléculas de agua⁶⁶. Los espectros muestran también la desaparición de la banda en la región 900 cm^{-1} que corresponde a la banda de enlace —OH (Al—OH), que se generó por la pérdida de enlaces —OH . El rompimiento de bandas en la región 790-500 cm^{-1} se pudiera deber al cambio de estructura. Además, en la región de 460 cm^{-1} se observa la banda representativa de los enlaces Si—O y O—Si—O .

Tabla 6. Bandas características de enlaces en geopolímeros⁷⁰.

Longitud de onda (cm⁻¹)	Enlace
3700-3600	Vibraciones –OH
3600-2200	Tipo –OH(H-enlazado)
1700-1600	Vibraciones H-O-H
1460-1340	Presencia de Na ₂ CO ₃
1250-950	Vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
1165-1100	Tensión asimétrica Si-O-Si
1115-1140	Tensión asimétrica Si-O-Si
1077	Tensión asimétrica Si-O y Al-O-Si
980-950	Tensión Si-O (Si-O·R ⁺)
900- 913	Banda de enlace –OH (Al-OH)
882	Tensión Si-O y enlace –OH (Si-OH)
870 y 702	Presencia de Na ₂ CO ₃
800	Vibraciones de AlO ₄
798	Tensión asimétrica Si-O-Si
727-620	Tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
561	Tensión asimétrica Al-O-Si
466	Enlaces Si-O-Si y O-Si-O

4.1.2. Escoria granulada de alto horno

Las fases cristalinas presentes en la escoria fueron analizadas mediante DRX (véase Figura 10), así como la presencia de halos amorfos. En base a los resultados se encontró en la región de 20-40° 2θ un halo amorfo, lo cual indica que la escoria posee un alto porcentaje de fracción amorfa, que se pudo haber originado durante el enfriamiento rápido de ésta a la salida del horno. Además, se encontró un pico correspondiente a la calcita que posiblemente fue ocasionada por la carbonatación del CaO en el medio ambiente²².

La Tabla 7 muestra la composición química analizada mediante FRX. Además, mediante MEB utilizando electrones secundarios se analizó la morfología y el tamaño de partícula aproximado. Se observaron partículas con morfología irregular angular, con un tamaño de partícula promedio de 45 micras, lo cual se observa en la Figura 11.

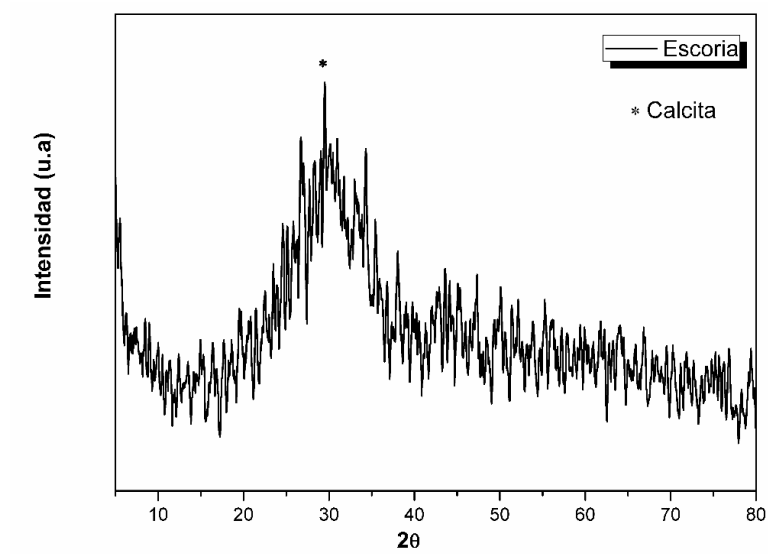


Figura 10. DRX de la escoria.

Tabla 7. Composición química de la escoria

Óxidos	%
SiO ₂	38.012
Al ₂ O ₃	9.979
Fe ₂ O ₃	1.849
CaO	34.321
MgO	10.044
SO ₃	2.177
Na ₂ O	0.487
K ₂ O	0.578
TiO ₂	1.505
Mn ₂ O ₃	1.027

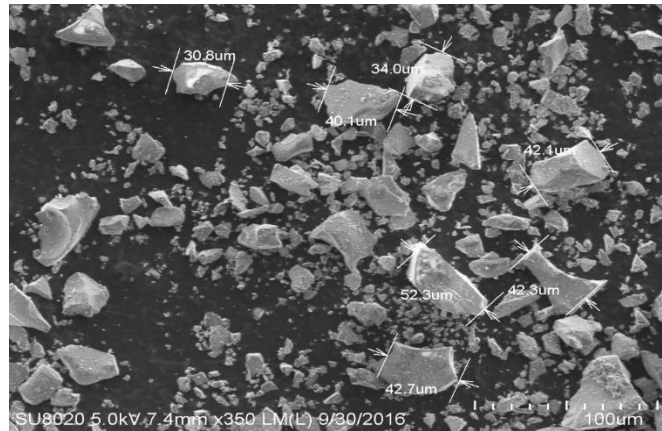


Figura 11. Morfología de la escoria a 350 x.

La Figura 12 muestra el FT-IR de la escoria, el cual tiene un comportamiento similar al metacaolín en las bandas $500-400\text{cm}^{-1}$ que representan los enlaces Si–O y O–Si–O, los cuales son indispensables para la activación de la escoria y las reacciones de geopolimerización. Además, se puede observar una banda característica en la región 650cm^{-1} que puede deberse a la presencia del ion Ca^{+} , que de acuerdo a Sitarz⁷¹ está localizado en la región 654cm^{-1} . Se presentan también vibraciones del tipo asimétrico en la región 1460cm^{-1} , relacionados con el CO_3 ⁷⁴ que se pudo haber originado por la carbonatación del CaO.

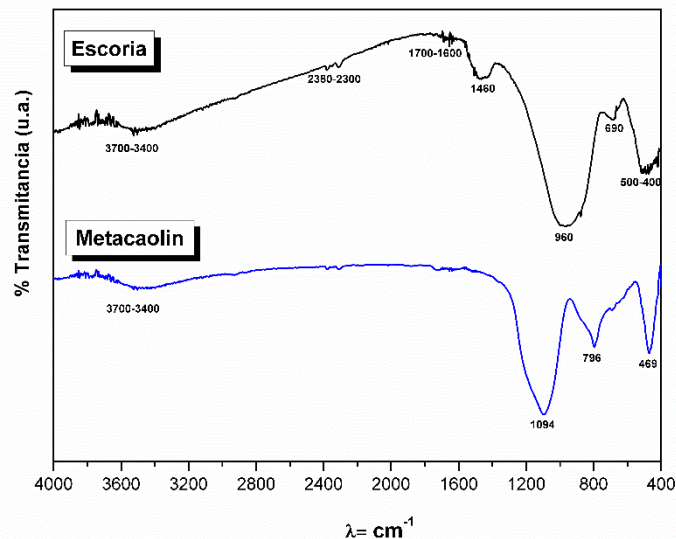


Figura 12. FT-IR comparativo de la escoria con el metacaolín.

4.1.3. Nanopartículas de TiO₂

La información de la caracterización de las nanopartículas de TiO₂ AEROXIDE P-25 fue proporcionada por Industrias EVONIK⁷³. El tamaño de partícula obtenido mediante microscopia electrónica de transmisión fue de 21 nm (ver Figura 13).

En la Tabla 8 se observan algunas propiedades que caracterizan al AEROXIDE P-25. La Figura 14 muestra el patrón de difracción del TiO₂ en donde se observan las fases presentes de anatasa a 25°, 37° 2θ y rutilo a 27°, 36° 2θ⁷². Según Evonik⁷³ la relación de fases Anatasa/Rutilo es de 80:20, ambos tienen estructura cristalina tetragonal.

Tabla 8. Propiedades del Aeroxide TiO₂.

Área superficial (BET)	50 ± 15 m ² /g
pH	3.5 - 4.5
Densidad (DIN en ISO 787)	130 g/l
% TiO₂	> 99.5

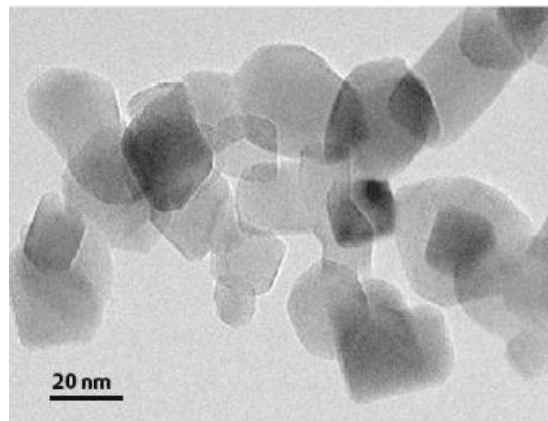


Figura 13. Imagen de MET del AEROXIDE P-25⁷³.

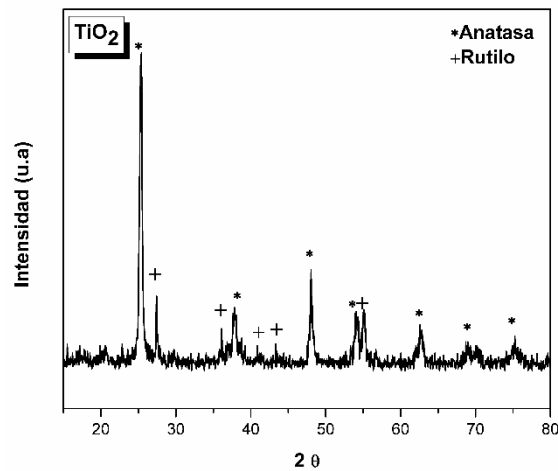


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X del TiO_2 .

4.2. Preparación de mezclas

Para la obtención de las mezclas definitivas primero se llevó a cabo la preparación de muestras preliminares, junto con su caracterización correspondiente y la evaluación de los resultados que se describen en este capítulo, lo cual permitió llevar a cabo una adecuada selección.

4.2.1. Pruebas preliminares

Se realizó la síntesis de las pastas preliminares con diferentes proporciones de los sistemas que se describieron anteriormente en la Tabla 1 y la Tabla 2, buscando seleccionar el mejor sistema; evaluando la manejabilidad y fluidez de la pasta, así como su porosidad (véase Figura 15 y Figura 16).

Como primer paso se sintetizaron las pastas con diferentes relaciones molares del MK activado, posteriormente se realizó la activación de la escoria y finalmente se llevó a cabo la fabricación de las mezclas de ambos materiales.

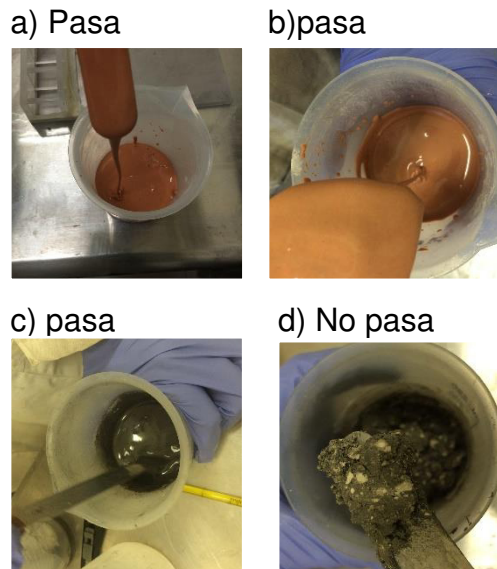


Figura 15. Fluidez de la pasta (pruebas preliminares) a) MK b) MK-EGAH c) EGAH d) EGAH.

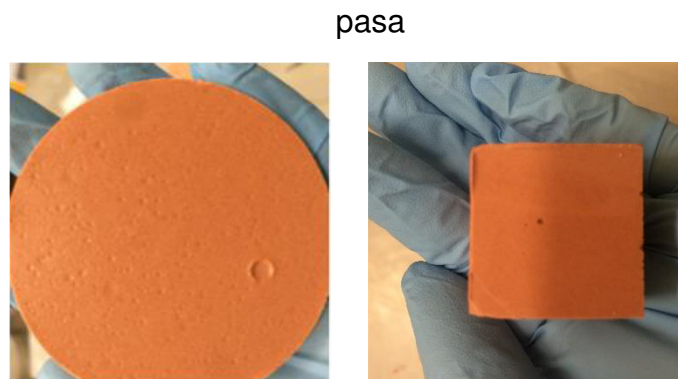


Figura 16. Porosidad de la pasta.

Además, se observó la durabilidad de la pasta, a través de un proceso donde las muestras fueron sumergidas en agua durante un periodo de 3 meses para evaluar su estabilidad. Los resultados señalaron claramente que las muestras que contienen solamente metacaolín se lixiviaron como se muestra en la Figura 17.

Muestras bajo agua



Lixiviación en la pasta

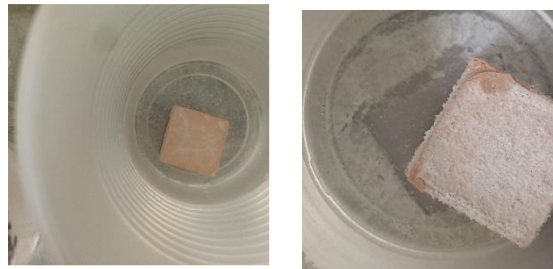


Figura 17. Durabilidad de la pasta.

Con la finalidad de evitar la aglomeración de las nanopartículas en las pasta de GP, se realizaron varias pruebas de mezclado, que incluyeron lo siguiente: (a) primero las nanopartículas fueron añadidas en el agua de mezclado, pero se observó que éstas no tenían una buena humectación y por ende no se dispersaron en la solución; (b) debido a ello, se optó por dispersarlas en la solución activadora para que estas se pudieran humectar debido al efecto dispersante del silicato de sodio (véase Figura 18).

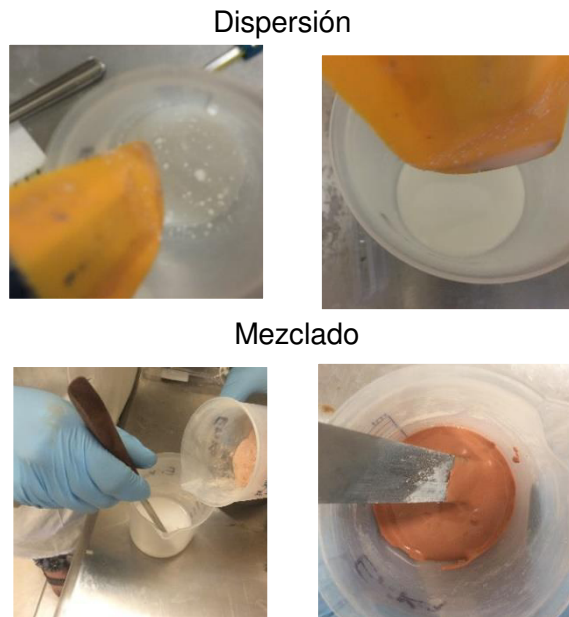


Figura 18. Dispersión de las nanopartículas AEROXIDE P25.

4.3. Sistemas definitivos

Después de las pruebas preliminares fueron seleccionados los siguientes sistemas para la elaboración de las pastas (ver Tabla 3):

- (1) Para el metacaolín 4.4 S/A, 0.28 N/S, 10 H/N
- (2) Para la escoria 7.4 S/A, 0.15 N/S, 14 H/N
- (3) Mezclas de 50:50, 25:75 y 75:25 metacaolín:escoria

Todos los sistemas mostraron buena trabajabilidad, debido a que el MK la proporciona y extiende el tiempo de fraguado en las mezclas de los materiales activados alcalinamente con escoria⁷⁴.

4.3.1. Caracterización de las pastas

Después de la síntesis de las pastas definitivas se procedió a la caracterización de estas por DRX, FT-IR, UV-VIS, Espectroscopia de Fluorescencia y además se evaluó la resistencia a la compresión, y propiedades de autolimpieza mediante la degradación de Rodamina B.

4.3.1.1. Resistencia a la compresión

Los resultados de resistencia a la compresión se presentan en la Tabla 9 y se representan de forma gráfica en la Figura 20.

Los resultados de resistencia a la compresión mostraron que el metacaolín activado a 28 días tiene mayor resistencia que el cemento portland ordinario (que ofrece 40 MPa a 28 días⁷⁵). Cabe destacar que el Ca^+ presente en la EGAH activada alcalinamente, permite la formación de C-A-S-H, así como el N-A-S-H, que también se forma en el MK; lo cual ayuda al desarrollo de altas resistencias a la compresión comparada con geopolímeros solamente de MK^{4,26}.

De esta forma, los geopolímeros base escoria presentaron mayor resistencia mecánica que la mostrada por los GP base metacaolín, debido a que la superficie específica de la escoria aumenta cuando esta es activada con NaOH, incrementando su resistencia mecánica, este efecto ocurre en edades tempranas y bajas temperaturas de curado⁷⁶. Además, los geopolímeros base escoria presentaron excelente resistencia a la compresión a todas las edades. Comparando estos geopolímeros con el CPO, tiene 2 veces más resistencia a 28 días.

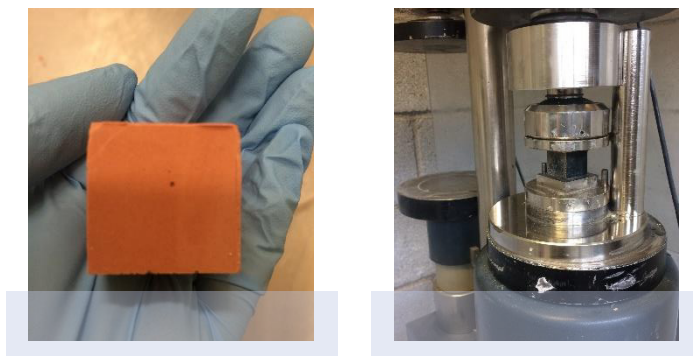


Figura 19. Prueba de resistencia a la compresión.

Tabla 9. Resultados de resistencia a la compresión.

Muestras	Tiempo de curado			
	7 días	14 días	28 días	90 días
T1	45.50	60.43	52.50	61.80
T2	51.77	55.98	52.71	47.83
T3	40.37	68.28	52.09	64.41
T4	97.15	100.40	91.73	101.09
T5	102.54	113.38	98.17	117.96
T6	74.63	80.57	81.12	110.69
T-7	73.83	79.85	81.21	101.91
T-8	62.49	67.86	67.80	81.78
T-9	43.83	53.84	57.27	85.09
T-10	51.77	55.98	52.71	47.83
T-11	61.79	56.50	55.54	63.74
T-12	54.40	56.24	56.12	63.72
T-13	44.32	45.77	52.38	54.53

También se observó que las resistencias a la compresión de los geopolímeros no siempre incrementan con el tiempo; es decir sufren un comportamiento muy variable de altas y bajas a diferencia del CPO, el cual presenta un comportamiento más estable, esto implica menos variaciones.

Esta variación en la resistencia a la compresión con el tiempo de curado ha sido reportada previamente⁷⁷. Este fenómeno no está bien explicado todavía, pero algunas hipótesis nos dicen que podría estar relacionado con la carbonatación de las muestras, la operación de la máquina de compresión o con el reordenamiento estructural en la muestra con el paso del tiempo.

Previos estudios señalan que este comportamiento sucede cuando los GPs son activados con $SS+H_2O+NaOH$ y a temperaturas superiores a los $25^{\circ}C$ sugiriendo que el incremento en la temperatura de curado afecta el desarrollo de resistencia a edades tempranas^{78,79}. A pesar de esto, todos los sistemas presentan altas resistencias en comparación de un CPO a 28 días.

Las resistencias a la compresión de todos los sistemas son altas y no cambian mucho con el paso del tiempo, como se observó en otros estudios⁸⁰. Esto se debe

a que la reacción de geopolimerización es muy rápida, comparada a la hidratación del CPO.

Además, con la presencia de las nanopartículas se observaron algunos puntos de interés. Entre los más importantes, cabe señalar que en el caso de los GPs base escoria la resistencia a la compresión tuvo una caída con la adición de las nanopartículas de TiO_2 , este fenómeno se le puede atribuir a que al aumentar el contenido de TiO_2 (>4%), la reactividad hidráulica de las escorias se ve afectada seguido con una baja en la resistencia a la compresión^{81,82}.

Al comparar la resistencia de los sistemas geopoliméricos con la del CPO a 28 días, se observa que la escoria presenta resistencias tres veces superiores que el CPO como anteriormente fue mencionado. En el caso del metacaolín, la resistencia oscila entre un 15 a un 50% mayor que la del CPO.

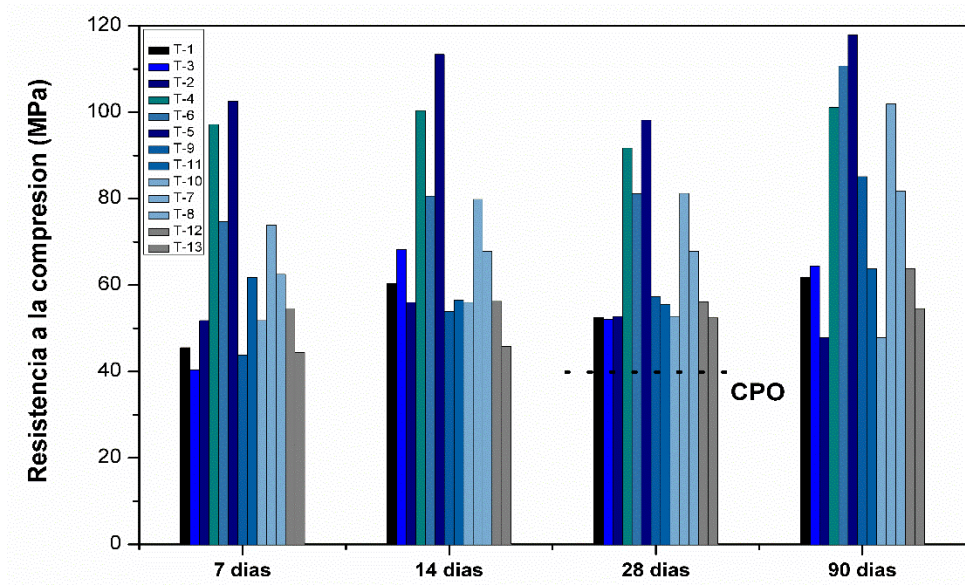


Figura 20. Resistencia a la compresión de todos los sistemas estudiados de pasta.

4.3.1.2. FT-IR Pastas

Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) fueron analizados todos los sistemas de mezclas de geopolímeros a 7 y 90 días de

curado. Los espectros se interpretaron en base a la información proporcionada en Tabla 6, en donde se señalan los diferentes tipos de enlaces para cada banda.

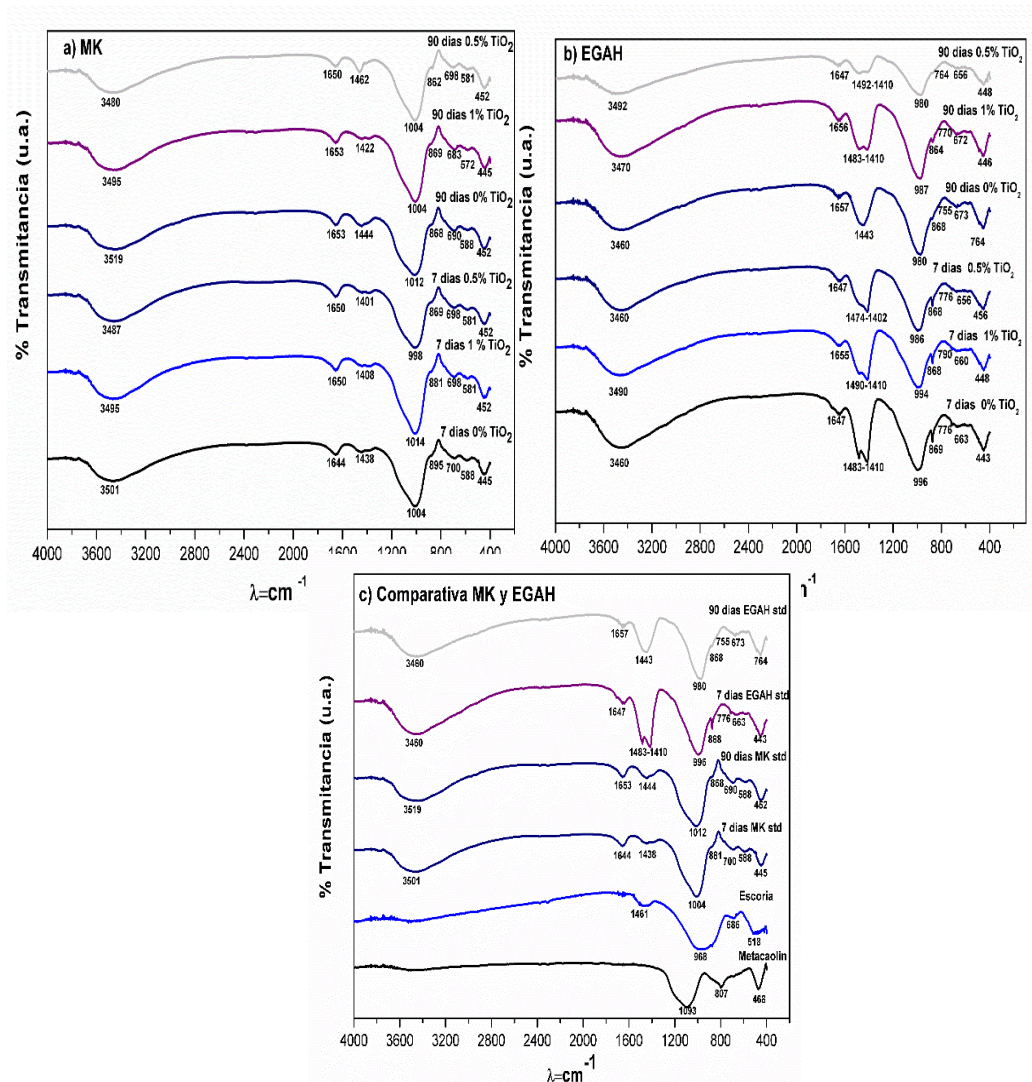


Figura 21. FT-IR del MK y EGAH activados.

En la Figura 21 se muestran los espectros de infrarrojo de los GPs base MK (a) y EGAH (b), comparativa de MK y EGAH activados con materia prima (c) con y sin adiciones de nanopartículas.

Los resultados indicaron que no existió un cambio significativo en presencia de las nanopartículas de TiO_2 . Adicionalmente, en la activación del MK se puede observar un corrimiento de los espectros a frecuencias menores en las bandas

cercanas a los 1093cm^{-1} , esto correspondiente al MK a frecuencias menores de hasta 1012cm^{-1} para el MK activado; este corrimiento se ha reportado como un indicativo de la disolución de las especies de silicatos y aluminatos^{83,84}, favoreciendo a las reacciones de geopolimerización.

En la Figura 22 se representan los sistemas de mezclas de cementos activados con los porcentajes de precursor mencionados anteriormente. En todos los sistemas geopoliméricos se pueden observar bandas en la región $3600\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a vibraciones del tipo -OH (OH^- enlazado), también se pueden observar para todos los sistemas la aparición de bandas en la región $1640\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a enlaces tipo O-H-O agua libre en el sistema⁸⁵.

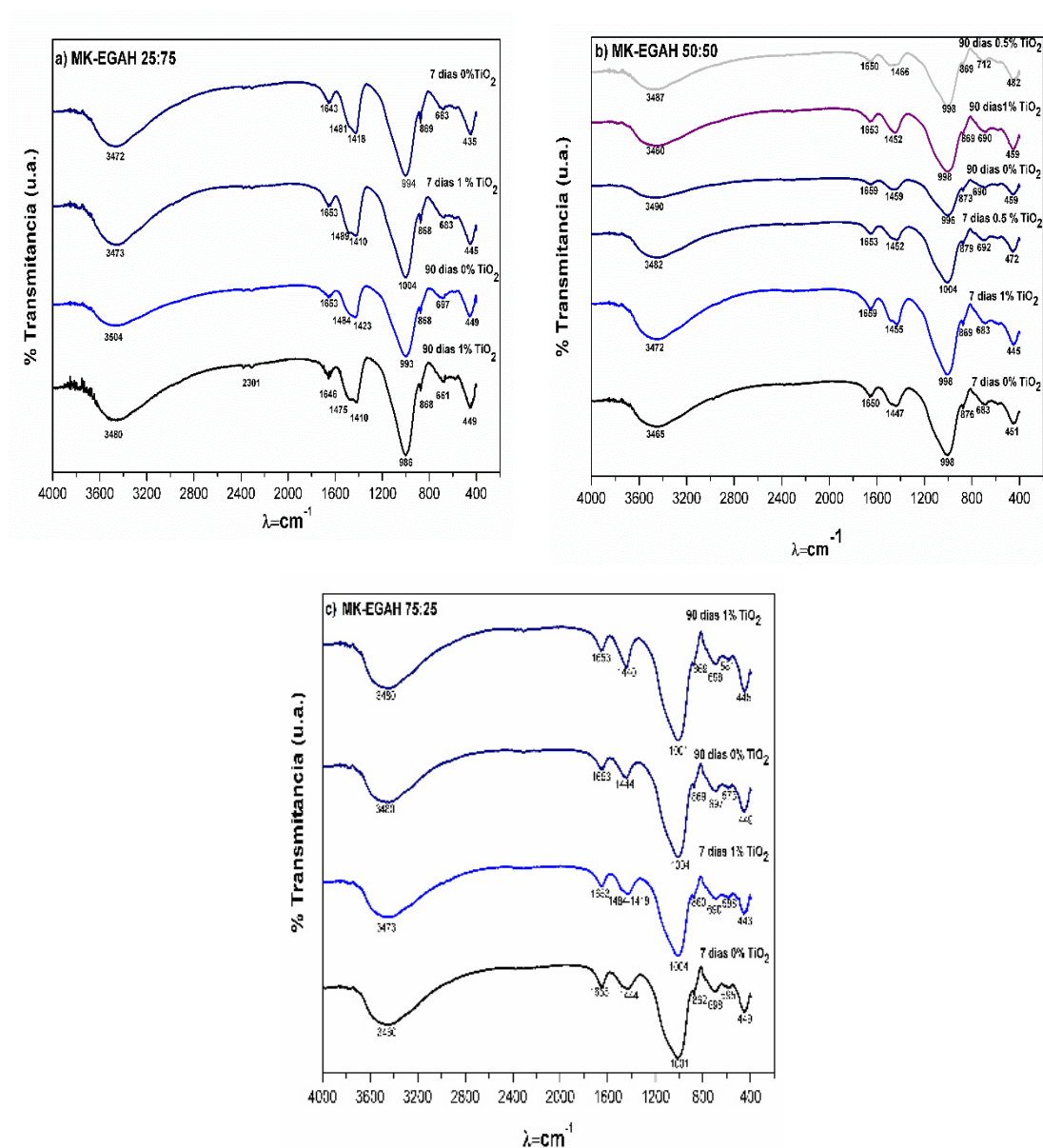


Figura 22. FT-IR mezclas de MK-EGAH Activadas.

En los sistemas con escoria se pueden observar bandas alrededor de los 1440cm^{-1} más pronunciadas que en los GPs base MK relacionadas con enlaces tipo O–C–O con vibraciones de tensión asimétrica del CO_3^{2-74} . Esto se le podría atribuir al alto contenido de Na^+ en la solución alcalina⁶⁶, en donde estos iones migran hacia la superficie lixiviándose y al estar en contacto con el CO_2 del ambiente reaccionan y forman carbonatos.

En los geopolímeros base metacaolín se observa una disminución en la banda alrededor de los 800cm^{-1} indicando la disolución de los aluminatos empezando la producción del gel 1 ó gel de aluminosilicato.

En todos los sistemas de mezclas y los sistemas de escoria se observa una disminución de las bandas en la región $980\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ de 7 a 90 días; esto se le puede atribuir a la escoria sin reaccionar en edades tempranas⁷⁴, ya que un incremento en la longitud de onda de las bandas de tensión asimétrica de los enlaces Si–O en el gel C-S-H se correlaciona con un incremento en el grado de la polimerización⁸⁵.

Las bandas encontradas entre la región $680\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si–O–Si y Al–O–Si. Se pueden observar también en todos los sistemas GPs bandas características entre $420\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los enlaces Si–O–Si y O–Si–O, indicando las reacciones de geopolimerización.

4.3.1.3. Difracción de rayos X

En la Figura 23 se muestran los patrones de DRX de los precursores: metacaolín y escoria granulada de alto horno sin activar. De acuerdo con los espectros es posible observar que, para el caso de la escoria, existe un alto porcentaje de fase amorfa, con presencia de trazas de calcita. Para el caso del MK, se observan zonas con fracciones amorfas, cuarzo y algunas trazas de caolín que no fue completamente convertido a MK (ver Tabla 7).

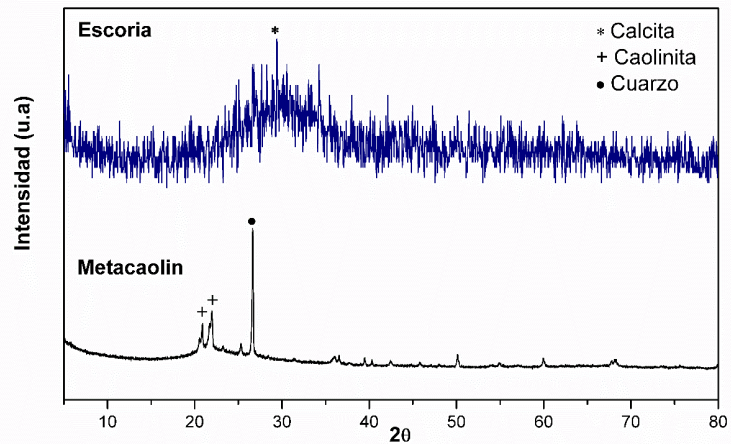


Figura 23. Patrones de DRX MK y EGAH sin activar.

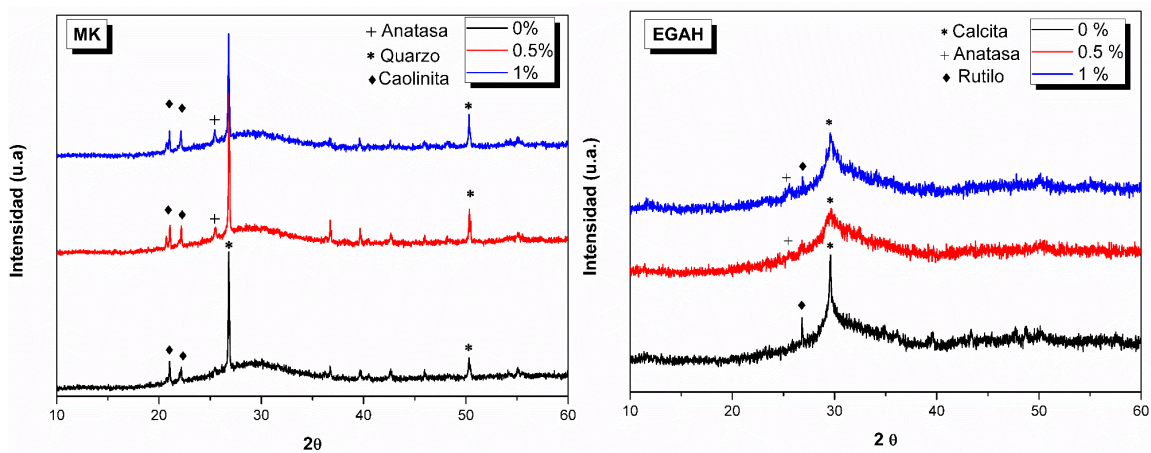


Figura 24. Patrones de DRX del MK y EGAH activados con y sin adiciones de TiO_2 .

La Figura 24 y Figura 25 muestran los patrones de difracción de todos los sistemas de cementos activados alcalinamente analizados a 7 días de curado.

En todos los sistemas GPs se observa claramente un corrimiento del halo amorfo entre la región $25-35^\circ$, que se le atribuye a la formación del gel de aluminosilicato⁸⁶. Se observa una reflexión característica en la región $28-30^\circ$ 2θ de los materiales activados alcalinamente que indica la formación de productos

de reacción de geles de aluminosilicatos de calcio (C-A-S-H) durante la activación de la EGAH^{74,87}.

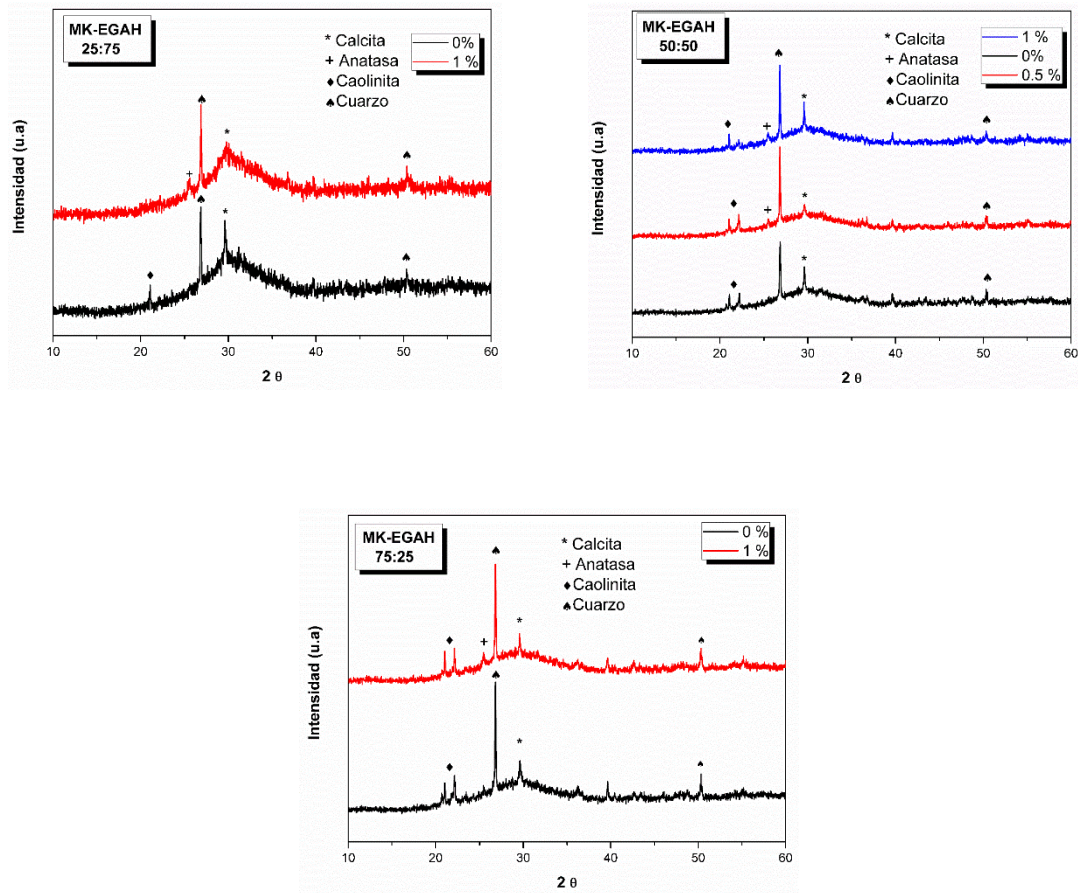


Figura 25. Patrones de DRX de los sistemas de mezclas.

Se puede observar que para todos los sistemas con adiciones de nanopartículas en la región 24-26° se encuentra la presencia de TiO_2 en su fase de anatasa, en donde claramente se ve un incremento en la intensidad de los picos al aumentar el porcentaje de nanopartículas en el sistema.

Cabe destacar, que la presencia de esta fase es un indicativo de que no se descompone en el sistema bajo la adición de los activadores, por lo que indica un correcto uso y adición del mismo.

4.3.1.4. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 26 se observan las diferentes microestructuras de los sistemas de cementos activados alcalinamente base: (a) MK y (b) EGAH. En la matriz de ambos GPs se pueden observar poros distribuidos que pudieron haberse generado por el aire atrapado en la pasta que no fue eliminado durante el vibrado de las mismas. También se observa en la Figura 26 (a) un macro poro producido durante el pulido de las muestras con las lijas, debido a granos desprendidos durante el pulido, lo que es normal en este tipo de materiales, ya que se debe tener especial manejo al preparar las muestras.

En los cementos activados alcalinamente base escoria se pueden observar más poros en la matriz comparadas con las muestras base MK y esto está directamente relacionado con la trabajabilidad de las pastas

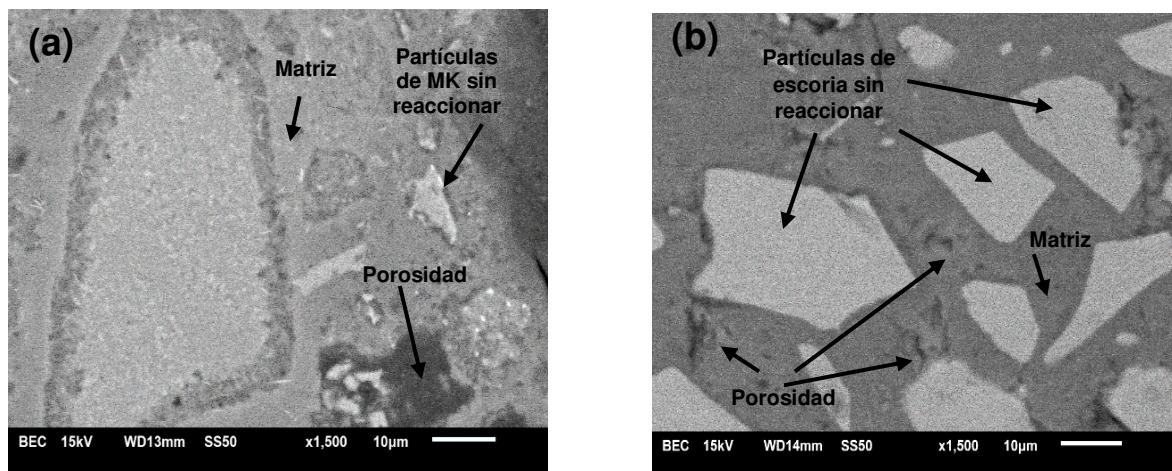


Figura 26. Micrografías de los cementos activados base: a) Metacaolín b) Escoria de alto horno.

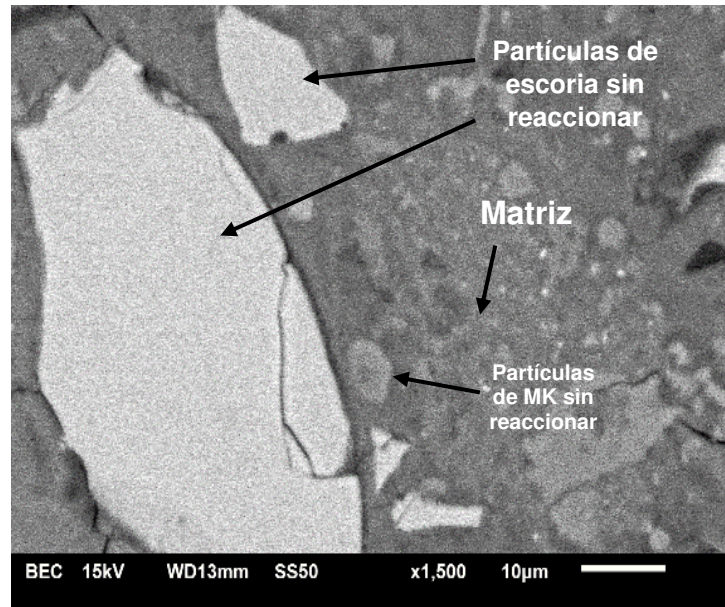


Figura 27. Micrografía de mezcla 50-50 de metacaolín-escoria de granulada de alto horno activados alcalinamente.

En los cementos base MK/EAGH se observa un matriz homogénea de productos de hidratación y partículas de los precursores sin activar. La porosidad es muy baja y coincide con las altas resistencias mecánicas de los sistemas. Resultados similares han sido reportados por otros autores.²⁷

Los mapeos químicos mostrados en las Figuras 28, 29 y 30 indican los principales elementos encontrados en la composición química de los cementos activados alcalinamente estudiados en este trabajo. En la Figura 28 se puede observar una distribución homogénea de Na, Si y Al en la matriz y una elevada concentración de Al en una partícula de MK sin reaccionar. Esto es normal debido a la composición química del mismo. De igual forma se observa un comportamiento similar en las Figuras 29 y 30, para el caso de la escoria activada, y mezclas, con partículas sin reaccionar de ambos tipos de materiales y una distribución homogénea de los activadores en la matriz cementante.

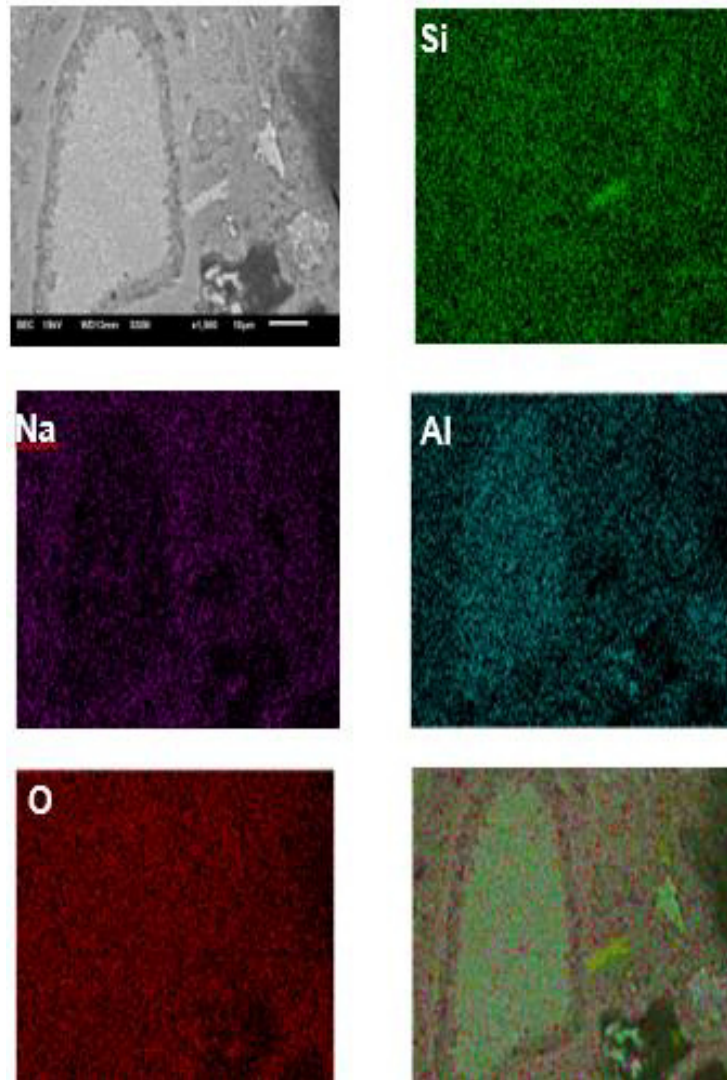


Figura 28. Mapeo químico del MK activado.

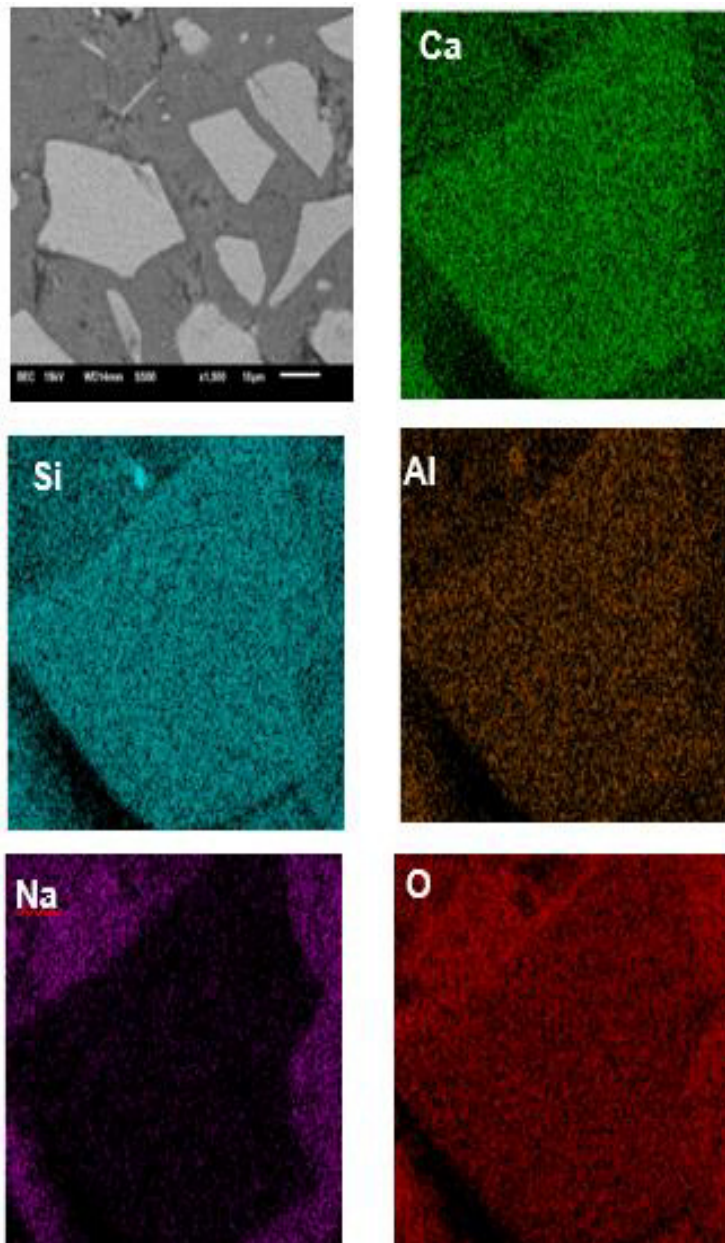


Figura 29. Mapeo químico de la escoria activada.

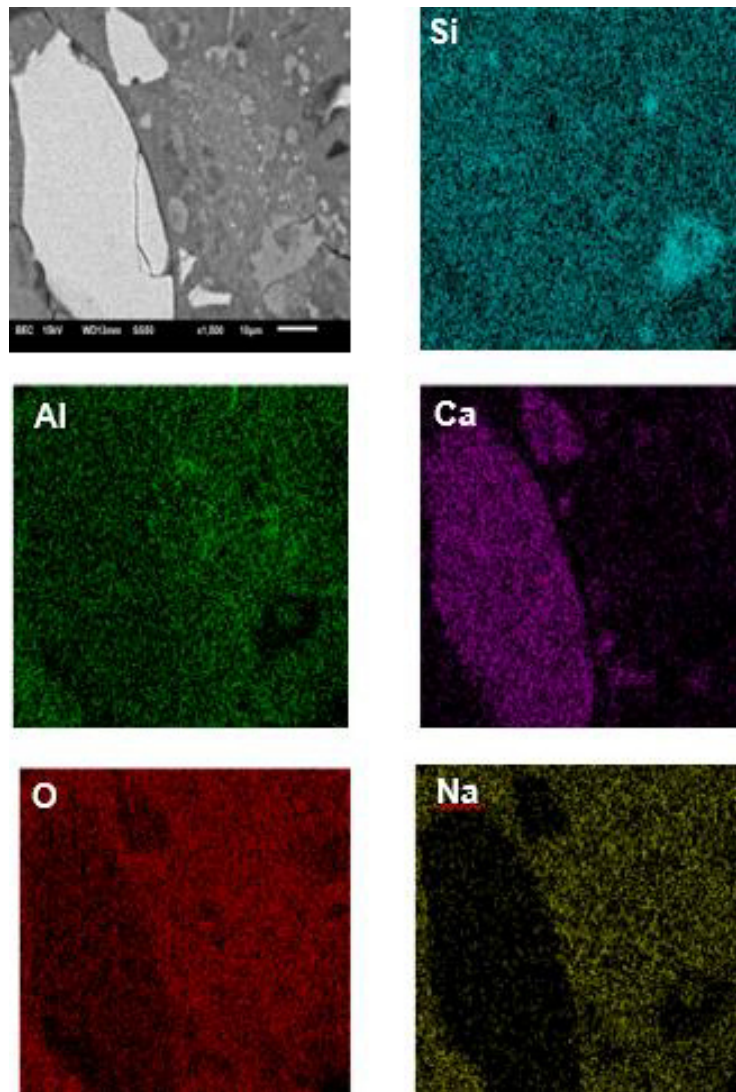


Figura 30. Mapeo químico mezcla de EGAH/MK 50:50

La Figura 31 se representan los geopolímeros base (a) MK, (b) EGAH con adiciones de nanopartículas de TiO_2 al 1 % y en la Figura 32 se representan la mezcla de estos dos con adiciones de nanopartículas de TiO_2 al 1%.

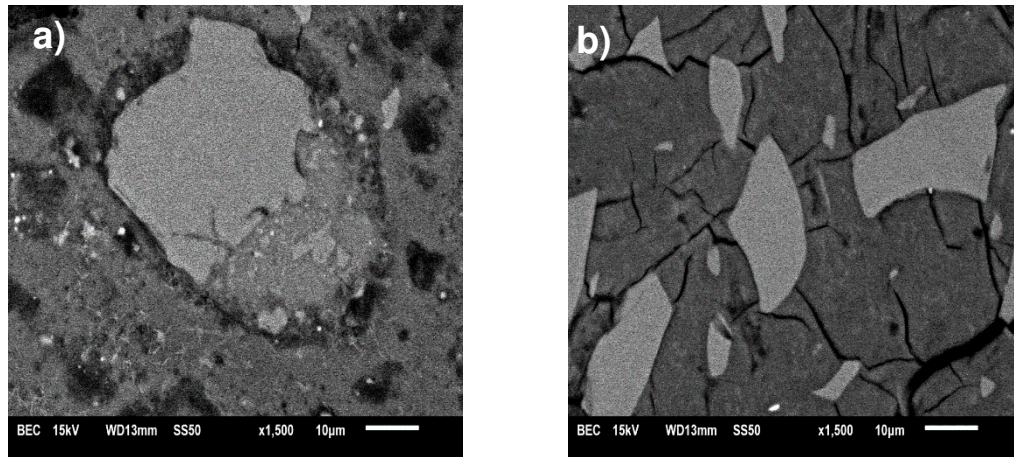


Figura 31. Micrografía de cementos activados con 1 % de TiO_2 a) MK b) EGAH

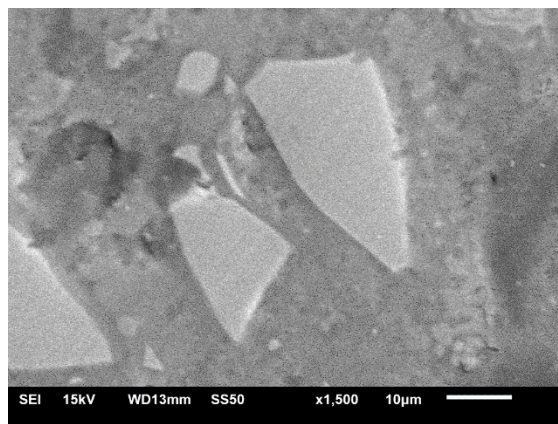


Figura 32. Micrografía de Mezclas de cementos base MK-EGA 50:50 con 1% de TiO_2

Se realizó un microanálisis de EDS en los geopolímeros base MK (véase Figura 33), se observó la presencia de las nanopartículas de TiO_2 dispersas en la matriz de GP, estas se encontraron aglomeradas, que se pudo ocasionar por una mala dispersión en la síntesis de pastas de geopolímeros.

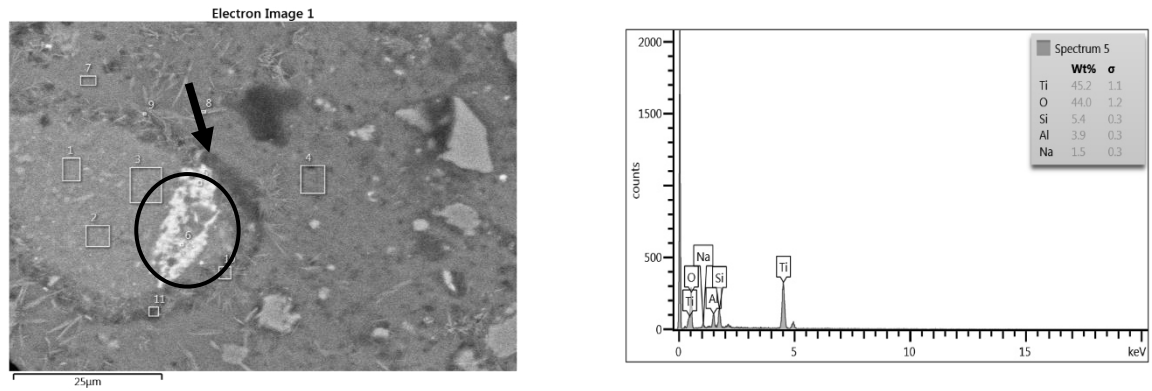


Figura 33. Análisis de EDS del MK activado.

En el microanálisis realizado en la EGAH activada mediante EDS (véase Figura 34) se observó la presencia de TiO_2 en las partículas de escoria sin reaccionar ya que éstas tienen TiO_2 en su composición química, además, en el análisis se observaron a las nanopartículas dispersas en la matriz de GP.

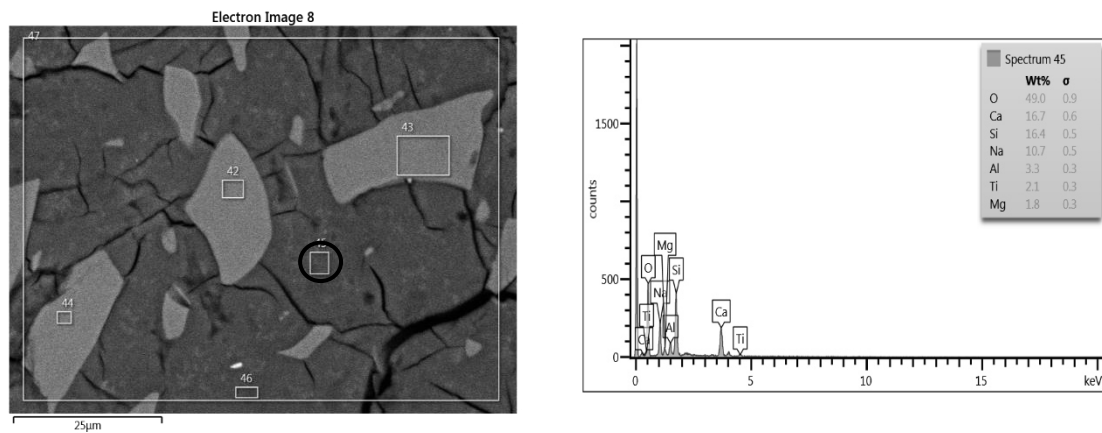


Figura 34. Análisis de EDS de la EGAH activada.

4.3.1.5. Propiedades de autolimpieza

Los resultados de los ensayos de autolimpieza para morteros de geopolímeros se muestran en la Tabla 10 y Tabla 11.

Para la obtención de los resultados, se utilizó la ecuación descrita en la norma UNI 11259:2008 que se presenta a continuación, el análisis de la degradación de la rodamina B se expresó usando la coordenada del color dominante del colorante (a^* -rojo) y se calculó del porcentaje de variación del color a 4 y 26 horas.

$$R_4 (\%) = [(a_0^* - a_4^*) / a_0^*] 100 \quad (1)$$

$$R_{26} (\%) = [(a_0^* - a_{26}^*) / a_0^*] 100 \quad (2)$$

En donde a_0^* es el valor de la coordenada derecha cromática después de entintarlo con rodamina b y a_{26}^* es el valor después de 4 ó 26 horas de irradiación UV (véase ec.1 y 2). La normativa señala que para que una muestra se considere fotocatalítica $R_4 > 20\%$ y $R_6 > 50\%$.

Sin embargo, esta norma se enfoca a materiales cementantes de color blanco, en donde al ser manchados por colorante rodamina b varía su eje a^* ; por esta razón no se observa un cambio significativo debido a que los morteros de geopolímeros son de colores en base al precursor con los que fueron preparados.



Figura 35. Degradación de rodamina B en morteros.

Tabla 10. Valores de color del sistema CIELAB.

Sistema de Geopolímero	0 hrs			4 hrs			26 hrs		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
T-1	71.59	28	6.12	71.79	28.63	4.93	73.48	25.61	4.83
T-2	74.55	26.9	8.48	74.61	26.32	7.09	74.62	24.84	5.9
T-3	75.21	27.64	6.75	74.64	27.51	4.87	74.84	24.61	4.38
T-4	35.79	2.78	0.84	37.18	2.8	1.02	38.38	2.49	1.34
T-5	48.97	8.87	2.12	49.58	7.17	1.86	50.02	8.2	3.65
T-6	50.87	6.02	0.52	51.9	6.3	0.43	52.35	5.75	0.53
T-7	54.08	13.07	4.97	54.33	13.27	4.68	55.11	12.82	5.07
T-8	58.29	11.83	4.94	58.03	11.17	5.27	58.38	10.65	3.56
T-9	61.73	18.48	3.34	61.18	17.79	3.4	62.96	17.49	3.96
T-10	64.88	15.96	4.9	64.96	17.79	3.4	65.56	17.49	3.96
T-11	65.27	16.42	3.88	66.22	15.83	5.05	66.32	15.18	5.94
T-12	66.78	22.81	3.5	67.1	22.25	3.89	67.55	20.31	5.1
T-13	66.05	20.54	3.4	68.28	20.22	2.93	68.89	19.15	3.66

Las muestras que presentaron mayor porcentaje de degradación de rodamina b fueron la T3, T4, T8 y T12 para 26 horas, pero no cumplen como materiales fotocatalítico con respecto a la normativa. Sin embargo, en la muestra T3 que es de MK activado, se observó cambio del 50% entre la muestra de referencia sin fotocatalizador con respecto a la que si tenía en su composición TiO_2 .

En el caso de la T4 que es escoria activada sin fotocatalizador mostro un porcentaje de autolimpieza mayor a las que tenían fotocatalizador en su composición esto se pudo deber a que al añadir más porcentaje de TiO_2 en su composición, se presentó una saturación del mismo, con el que está presente en la composición de la escoria.

Tabla 11. Porcentaje de autolimpieza.

Sistema de Geopolímero	4 horas	26 horas
T1	0.25	4.57
T2	2.16	7.56
T3	0.49	10.96
T4	0.72	10.42
T5	1.19	7.55
T6	0.65	4.63
T7	0.53	1.89
T8	5.61	9.97
T9	3.73	5.36
T10	0.84	4.89
T11	3.29	4.87
T12	2.43	10.95
T13	1.57	6.65

De acuerdo con la Tabla 10 se observan los datos del eje L^* en donde en la mayoría de las muestras se observa un incremento, lo cual indica que las pastas de GP pueden presentar autolimpieza. Esto se representa en las Figura 36, Figura 37, Figura 38 y Figura 39, en donde se observa un corrimiento en la reflectancia hacia el lado blanco en las diferentes horas de prueba, el cual es representativo del eje L^* . En las gráficas de reflectancia se observa la muestra sin rodamina y después de ser coloreada.

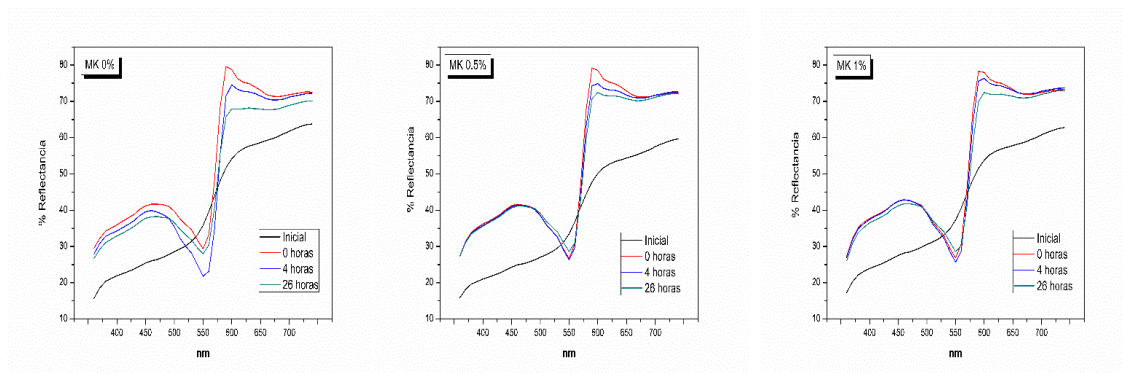


Figura 36. Reflectancias del metacaolín.

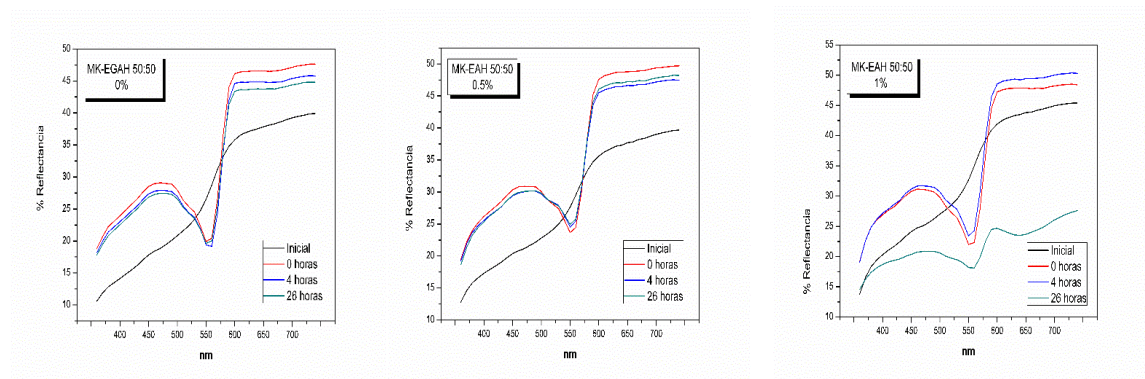


Figura 37. Reflectancia MK-EAH 50:50.

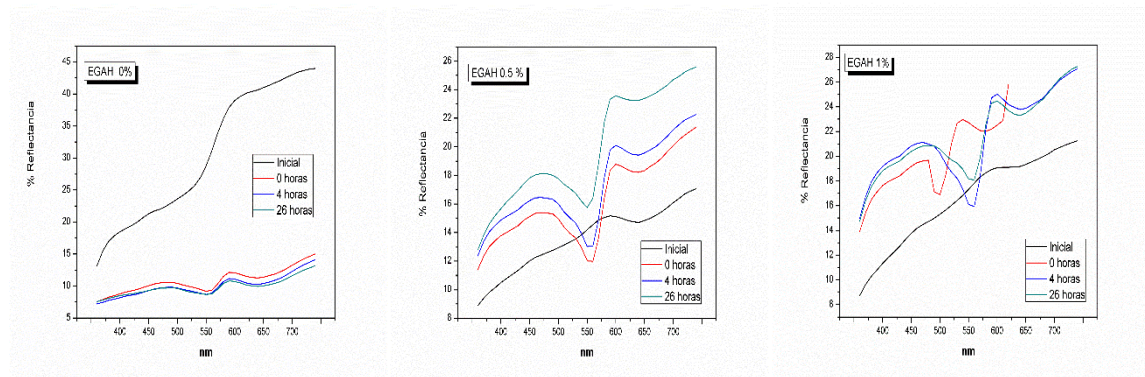


Figura 38 Reflectancia de la escoria.

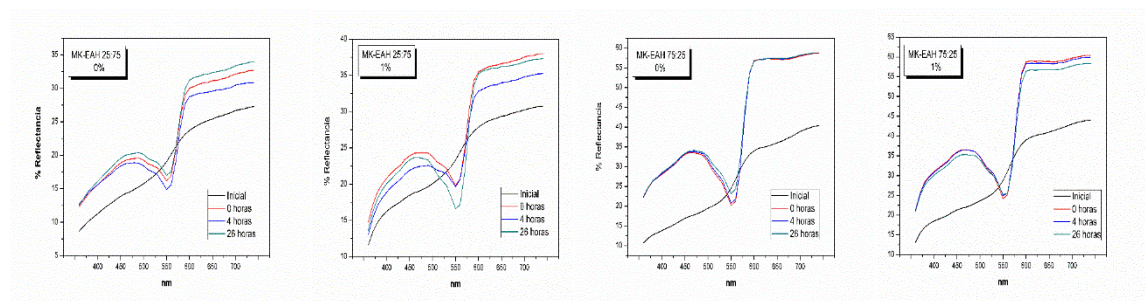


Figura 39. Reflectancia de las mezclas del MK- EGAH.

4.3.1.6. Cuantificación de radicales hidroxilo

Se analizaron mediante espectrometría de fluorescencia las muestras **T1-**, **T-2**, **T-3**, **T-4**, **T-5**, **T-6**, **T-9**, **T-10** y **T-11**. Se obtuvo la formación de radicales OH^\cdot midiendo el espectro de emisión de fluorescencia de la solución de TAOH en los morteros de geopolímeros cada 5min en presencia de luz UV, además se utilizó la curva de calibración de fluorescencia de la concentración de la solución de TAOH (véase Figura 40), suponiendo que el rendimiento de la reacción de TA con OH^\cdot es del 35%^{88,89} para producir TAOH, la sonda permite la detección de hasta $0.073 \pm 0.004 \mu\text{mol OH}^\cdot/\text{min}$, la tasa de formación de radicales hidroxilo se muestra en la Figura 41.

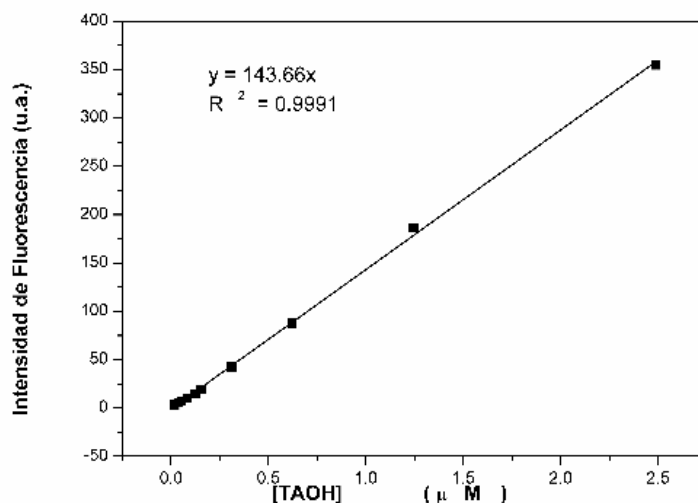


Figura 40. Curva de calibración del TAOH⁶⁴.

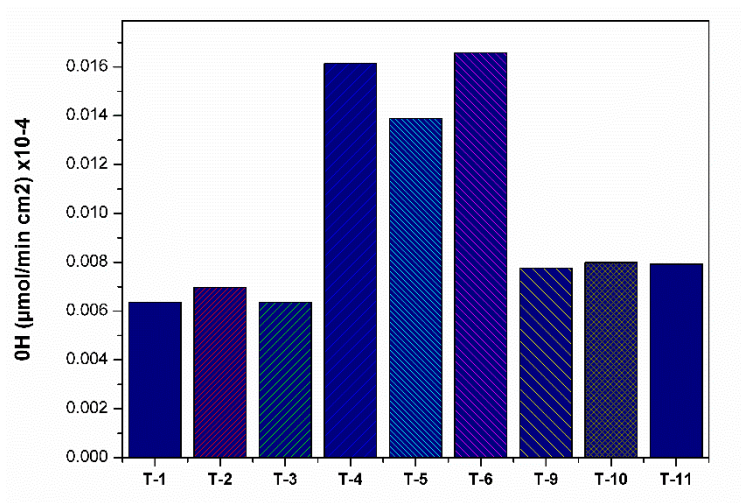


Figura 41. Formación de radicales OH·.

Los morteros de geopolímeros mostraron una baja producción de radicales hidroxilo, que puede explicarse a la poca cantidad de fotocatalizador añadido en la composición del sistema geopolimérico. Otro motivo por el cual las muestras tuvieron una producción de OH· pobre, pudo ser que las nanopartículas no se encontraban bien distribuidas en la superficie del mortero. Sin embargo, la producción de radicales OH se ve favorecida en las muestras que tienen escoria en su sistema, esto es debido a que tienen más porcentaje de TiO₂ en su composición, mostrando una producción mayor a la de las otras muestras.

En la Figura 42, Figura 43 y Figura 44 se presentan los espectros de fluorescencia de los diferentes sistemas geopolimérico, donde se pudieron observar cambios en los espectros durante la irradiación de los morteros en presencia de TAOH (excitación de 315nm); se puede ver un incremento en la intensidad de fluorescencia de las muestras con respecto al tiempo de irradiación a 425 nm.

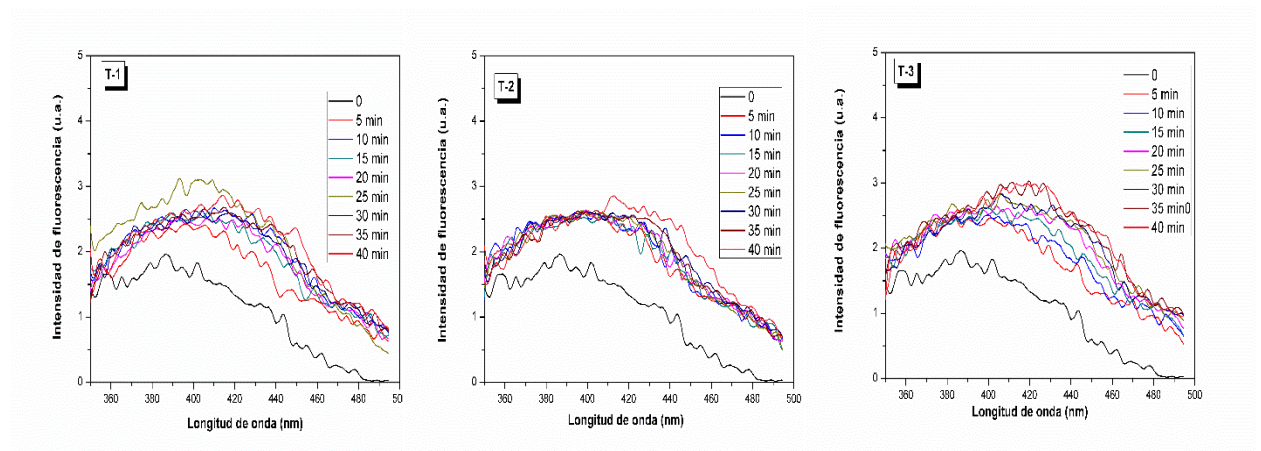


Figura 42. Espectros de fluorescencia de geopolímeros base MK.

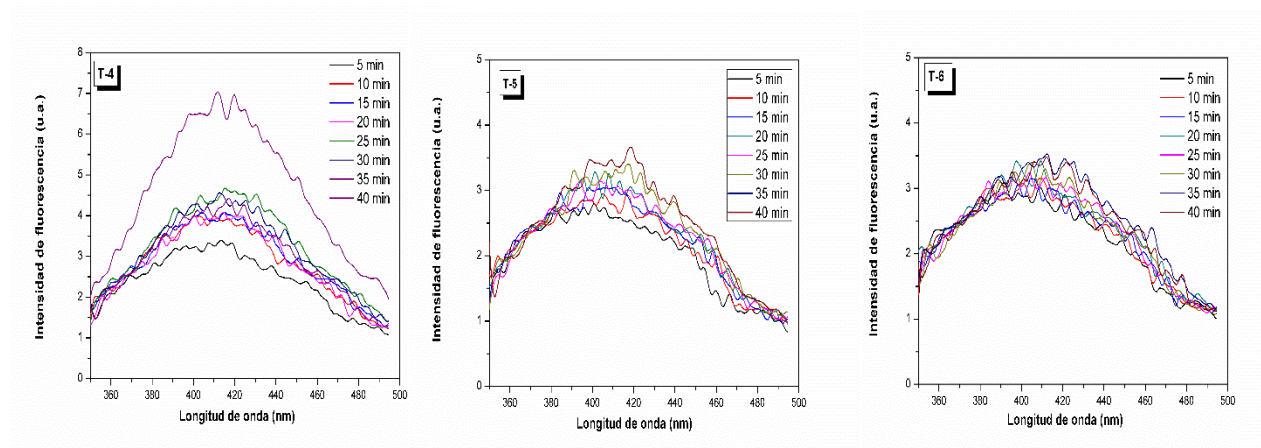


Figura 43. Espectros de fluorescencia de geopolímeros base EGAH.

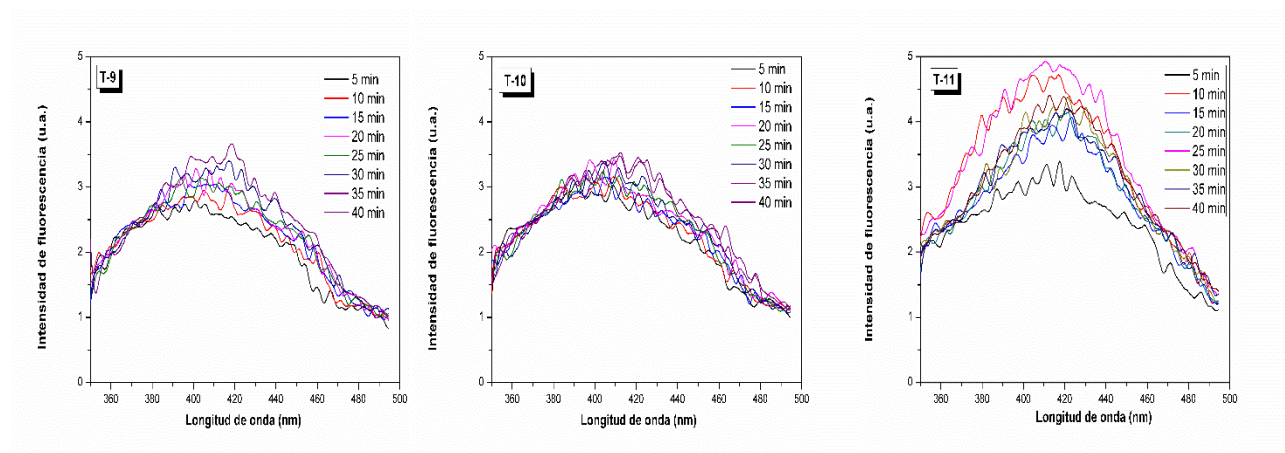


Figura 44. Espectros de fluorescencia de geopolímeros base MK/EGAH 50:50.

5. CONCLUSIONES

5.1. Caracterización de materia prima

- ✓ La calcinación del caolín a 800°C durante un periodo de 6 horas rompió la estructura convirtiéndola en una estructura desordenada, amorfa, la cual pudo ser observada mediante DRX y en FT-IR asegurándose la transformación a metacaolín.
- ✓ Las fases principales de la escoria granulada de alto horno utilizada son CaO , SiO_2 y Al_2O_3 de la cual, el óxido de calcio se observó con mayor abundancia lo que indica que es una escoria que puede ser utilizada para la fabricación de cementos activados alcalinamente; además de que esta presenta una estructura amorfa casi en su totalidad.
- ✓ Las nanopartículas de TiO_2 AEROXIL P-25 provenientes de industrias Evonik, tienen un contenido del 80% de fase anatasa, la cual es la encargada de proporcionar propiedades fotocatalíticas a los materiales de construcción.

5.2. Síntesis de Geopolímeros y mezclas

- ✓ En la síntesis de los geopolímeros, los que presentaron mejor trabajabilidad fueron los base MK, debido a que tenían mayor contenido de H_2O en su sistema comparado con los activados base escoria que necesitan menor cantidad de agua para activarse.
- ✓ Al variar las relaciones molares S/A, N/S y H/N, la trabajabilidad, la resistencia y la porosidad se vieron afectadas.
- ✓ Las mezclas 50:50 base MK/EGAH, presentaron buena trabajabilidad a pesar de la reducción de agua en su sistema.
- ✓ La adición de nanopartículas en la solución alcalina, le ayudo a la dispersión de éstas y evitar la aglomeración.

5.3. Resistencia a la compresión

- ✓ Los geopolímeros que presentaron mayor resistencia a la compresión fueron los base escoria, además todos los sistemas tuvieron mayor resistencia a la compresión a los 28 días que el CPO.
- ✓ Todos los sistemas presentaron una variación en la resistencia a la compresión en donde se observó una disminución a los 28 días; sin embargo, a 90 días la resistencia aumenta, este fenómeno ya se ha reportado con cementos activados con SS; NaOH y H₂O como se mencionó en el capítulo 4.
- ✓ La adición de nanopartículas en los geopolímeros base escoria afectó la resistencia a la compresión, presentando una disminución de ésta comparada con los compuestos base escoria sin la adición de nanopartículas; sin embargo, en los geopolímeros base MK se observó un incremento en la resistencia con la adición de nanopartículas.

5.4. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

- ✓ Mediante FT-IR, se observaron las bandas características de los cementos activados alcalinamente, y las reacciones de geopolimerización.

5.5. Difracción de rayos

- ✓ En la activación de los cementos se observó un halo amorfo entre en 20° y 35° 2 θ para todos los sistemas, en el caso de los activados base EGAH y mezclas de éstos, el halo amorfo se observó más intenso.

5.6. Microscopía electrónica de Barrido

- ✓ En la microscopía electrónica de barrido por electrones retrodispersados se observaron los geopolímeros base MK, EGAH y mezcla de estos dos, con proporciones 50:50, además se observaron estos mismos, pero con adiciones nanopartículas al 1%.
- ✓ En la activación del metacaolín y de la escoria se observan algunas partículas sin reaccionar, además se puede observar los geles C-A-S-H y N-A-S-H productos de reacción que contribuyen al buen desarrollo de las propiedades mecánicas.

5.7. Propiedades de autolimpieza

- ✓ En las pruebas de autolimpieza mediante la degradación de la rodamina b, las muestras que presentaron mayor porcentaje de autolimpieza fueron los cementos activados base MK con porcentajes del 1%.
- ✓ Las escorias activadas presentaron autolimpieza sin la adición de nanopartículas debido a la presencia de dióxido de titanio en su estructura, comparadas con las que tenían adiciones de nanopartículas en donde no se observó buena eficiencia de autolimpieza.
- ✓ A pesar del bajo porcentaje de degradación en geopolímeros, se pudo observar autolimpieza en estos, y esto podría mejorarse con un buen mezclado de las pastas, evaluando diferentes tiempos de curado, diferentes porcentajes de nanopartículas y un mejor control de la adición de las nanopartículas donde estas tengan una buena dispersión en la matriz.

5.8. Cuantificación de radical hidroxilo

- ✓ La medición de radicales hidroxilos dio como resultado una eficiencia fotocatalítica pequeña, que pudo deberse a bajos porcentajes de nanopartículas de TiO_2 en la mezcla, o una pobre distribución de estas en la matriz.

5.9. Observaciones generales y recomendaciones

- ✓ El uso de residuos de la industria siderúrgica en la fabricación de materiales de cementantes le aporta valor agregado a la industria de la construcción.
- ✓ Mezclas de metacaolín y escoria activados le aporta mejores propiedades mecánicas en la fabricación de geopolímeros que las que tiene el CPO.
- ✓ Al fabricar la solución alcalina se recomienda enfriar a temperatura ambiente, y esperar a que los elementos se disuelvan para evitar el fraguado rápido en las pastas de geopolímero y tener buena trabajabilidad en el sistema.
- ✓ Se debe manejar con precaución la solución alcalina, debido a que los químicos pueden repercutir en la salud si no se usa el equipo de seguridad adecuado.
- ✓ El uso de activadores alcalinos debe ser moderado si se desea llevarlo a campo debido a que el pH alto de estos materiales puede causar quemaduras a quienes lo manejan. Se recomienda capacitar a las personas que van a estar en contacto este tipo de materiales.
- ✓ Para que los cementos activados alcalinamente lleguen a ser comercializados estos tendrían que ser sintetizados como productos prefabricados en una planta para tener mejor control de sus propiedades, así como del ambiente en donde se fabrican para tener productos con buenas propiedades mecánicas y químicas.

6. REFERENCIAS

- ¹ R.Nikzad, et al, "Greenhouse gas emissions and green technologies in Canada", Environmental Development.
- ² A. Zhao, J. Yang, and E.-H. Yang, "Self-cleaning engineered cementitious composites," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 64, pp. 74–83, 2015.
- ³ K. Vatopoulos, E. Tzimas, Assessment of CO₂ capture technologies in cement manufacturing process. *J Clean Prod* 2012; 32:251-261.
- ⁴ J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, *Geopolymers. Structures, Processing, Properties, and Industrial Applications*. 2009.
- ⁵ A. Bosoaga, et al, "CO₂ Capture Technologies for Cement Industry", *Energy Procedia* Vol.1, pp. 133-140, 2009
- ⁶ K. Komnitsas. et al., "Geopolimerization: A Review and prospects for the minerals industry", *Minerals Engineering*, vol 20 (2007), p 1261-1277
- ⁷ M. Villarreal, The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer", *Materials Letters*, Vol. 65 , 995–998, 2011.
- ⁸ J. P. Hos, McCormick, P. G. and Byrne, L. T. (2002) Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer. *Journal of Materials Science*, 37, 2311–2316.
- ⁹ J. Davidovits, "Geopolymers and Geopolymer new materials". *Journal of Thermal Analysis* vol 35-2 (1989), p 429-444.
- ¹⁰ J. Chen, S. Kou, C. Poon, Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 34 (5) (2012) 642–649
- ¹¹ T. Maggos, A. Plassais, J.G. Bartzis, C. Vasilakos, N. Moussiopoulos, L. Bonafous, "Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂ – mortar panels". *Environ Monit Assess* 2008;136(1-3):35–44.
- ¹² Yuranova T, Sarria V, Jardim W, Rengifo J, Pulgarin C, Trabesinger G, et al. Photocatalytic discoloration of organic compounds on outdoor building cement panels modified by photoactive coatings. *J Photochem Photobiol Chem* 2007;188(2-3):334–41.
- ¹³ C.A. Linkous, G.J. Carter, D.B. Locuson, A.J. Ouellette, D.K.Slattey, L.A. mitha, "Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃, and cocatalyst modifications". *Environ Sci Technol* 2000;34(22):4754–8.
- ¹⁴ Ping Duan. et al, "Effects of adding nano-TiO₂ on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste", *Construction and Building Materials*, Vol 106 pp 115-125, 2016.
- ¹⁵ J.R. Gasca-Tirado, A. Manzano-Ramirez, P.A. Vazquez-Landaverde, E.I. Herrera-Diaz, M.E. Rodriguez-Ugarte, J.C. Rubio-Avalos, V. Amigo-Borras, M.

Chavez- Paez, Ion-exchanged geopolymer for photocatalytic degradation of a volatile organic compound, *Mater.* Vol.134 pp.222–224, 2014

¹⁶ F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. C. Handbook of Alkali-activated Cements Mortars and Concretes. (2015). pp20.

¹⁷ D. R. Caijun Shi, Pavl V. Krivenko, *Alkali-Activated Cements and Concretes*, Taylor and. Taylor and Francis Group, 2006.

¹⁸ A. M. Rashad, “Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview”, *Construction and Building Materials*, Vol 41 (2013), pp 303–318.

¹⁹ J.A. Kostuch, V. Walters, T.R. Jones, “High performance concretes incorporating metakaolin: a review”. In: Dhir RK, Jones MR, editors. *Concrete 2000, economic and durable concrete through excellence*. London: E & FN Spon; 1993. p.1799–811.

²⁰ M. Morat, C. Comel, “Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: III. Influence of calcinations process of kaolinite on mechanical strength of hardened metakaolinite”. *Cem Concr Res* 1983;13(5): 631–7

²¹ A. A. Ramezaniapour, *Cement Replacement Materials*. pp 157

²² Espinoza Pérez L. *Cementos Compósitos base escoria de alto horno y vidrio reciclado; activación mecanoquímica del vidrio en soluciones alcalinas* CINVESTAV, Unidad Saltillo, 2010.

²³ H.F.W. Taylor, “Cement chemistry”, Thomas Telford Publishing (1997), p 262

²⁴ Puertas, F. “Escorias de alto horno: Composición y comportamiento” *hidráulico* *Materiales de Construcción* Vol. 43. n.º 229, (1993).

²⁵ H. Wan, Z. Shui, and Z. Lin, Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties. *Cement and Concrete Research*. (2004)

²⁶ C. K. Yip and J. S. J. van Deventer, (2003) Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*, 38, 3851–3860.

²⁷ O. Burciaga-Díaz, L.Y. Gómez-Zamorano, J.I. Escalante-García “Influence of the longterm curing temperature on the hydration of alkaline binders of blast furnace slag-metakaolin”, *Construction and Building Material*

²⁸ S.A. Bernal, R. Mejía de Gutierrez, J.L. Provis, Engineering and durability properties of concrete based on alkali-activated blast furnace slag/metakaolin blends, *Constr. Build. Mater.* 33 (2012) 99–108.

²⁹ O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, R. Arellano-Aguilar, A. Gorokhovskiy,, Statistical analysis of strength development as a function of various parameters

on activated metakaolin/slag cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2) (2010) 541–547.

³⁰ O. Burciaga-Díaz, R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García, Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization, *J. Sustainable Cement-Based Mater.* 2 (2) (2013) 111–127.

³¹ W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements, *Cem. Concr. Res.* 32 (4) (2002) 577–584

³² K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, “NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature”. *Fuel* 2011;90:2118e24.

³³ D. Panias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, “Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers”. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Aspects* 2007

³⁴ M. J. Nadoushan & A. A. Ramezani pour, The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, (2016). pp 111, 337–347.

³⁵ A. Palomo, P. Krivenko, E. Kavalerova, and O. Maltseva, “A review on alkaline activation: new analytical perspectives,” vol. 64, no. 31, 2014.

³⁶ A. Fernández-Jiménez, (2000) Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. PhD Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Spain.

³⁷ V.D. Glukhovskiy, ‘Soil Silicate Articles and Structures (Gruntosilikatnye vyrobly konstruktii)’, Budivelnyk Publisher, Kiev, (1967).

³⁸ A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. ‘Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator’, *Cem. Concr. Res.*, (2005). 35, 1984–1992.

³⁹ P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, ‘Geopolymer technology: the current state of the art’, *J. Mat. Sci.*, 42 (9), (2007) 2917–2933.

⁴⁰ P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer ‘The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers’, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2007), 292, 8–20.

⁴¹ A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados., J. Sanz ‘The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes’, *Microp. Mesop, Mater.*, (2006) , 91, 111–119.

⁴² F. Pacheco-torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P.Chindaprasirt “Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and concretes” Woodhead

Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54 Elsevier Ltd. Pp. 22 (2015).

⁴³ S. A. Bernai, R. M. De Gutierrez, and E. D. Rodríguez, “Materiales de activación alcalina: cementando un futuro sostenible,” vol. 223, no. 2, pp. 211–223, 2013.

⁴⁴ J. Davidovits, ‘Geopolymer: inorganic polymeric new materials’ J. of Thermal Analysis, 37 (8), (1991),1633–1656.

⁴⁵ J. Davidovits “Properties of geopolymer cements”, Proceedings First Int. Conf. Alkaline Cements and Concretes, Vol,1, SRIBM. Kiev, Ukraine, (1994), 131–149.

⁴⁶ J. Davidovits page <https://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/>

⁴⁷ J. Davidovits page, www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport/

⁴⁸ R.E. Lyon, U. Sorathia, P.N. Balaguru, A. Foden, J. Davidovits, M. Davidovics, “Fire responsive of geopolymer structural composites”, 1st international Conference on Composites in Infrastructure, 1996.

⁴⁹ K. Drexler, “Molecular engineering: an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation”. Proc Natl Acad Sci USA 1981;78:5275–8.

⁵⁰ W. Zhu and M. Bartos, “Application of nanotechnology in construction Summary of a state-of-the-art report,” vol. 37, no. November, pp. 649–658, 2004.

⁵¹ F. Pacheco-torgal and S. Jalali, “Nanotechnology : Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 582–590, 2015.

⁵² M. Gdoutos-Konsta, Z. Metaxa, S. Shah, “Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials”. *Cem Concr Res* 2010;40:1052–9

⁵³ A. Porro, J.S. Dolado, I. Campillo, E. Erkizia, Y.R.de Miguel, Y. Saez de Ibarra, A . Ayuela, “Effects of nanosilica additions on cement pastes”. In: Dhir RK, Newlands MD, Csetenyi LJ, editors. Applications of nanotechnology

⁵⁴ A. Makowski, W. Wardas, “ Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of selected microorganisms”. *Curr Top Biophys* 2001;25:19–25.

⁵⁵ K . Djebbar, T. Sehili, “Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂ and ZnO in aqueous solution”. *Pestic Sci* 1998;54:269–76.

⁵⁶ F.Pacheco-Torgal,S.Jalai,*Constr.Build.Mater.*25(2011)582–590.

⁵⁷ A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37e38.

⁵⁸ J.Chen,C.-S.Poon,*Build.Environ.*44(2009)1899–1906.

-
- ⁵⁹ C.L.Bianchia, C.Pirola, E.Selli, S.Biella, J.Hazard Mater., 211–212 (2012), 203–207.
- ⁶⁰ J. Carbajo Olleros, “Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂ “UAM , Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) Madrid, 2013
- ⁶¹ L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, N. Klamerth, A. Agüera, E. M. Rodríguez, S. Malato. Water Research 47 (2013) 1521-1528
- ⁶² E. Jimenez-Relinque Curso “LA FOTOCATÁLISIS EN CONSTRUCCIÓN: FUNDAMENTOS Y MÉTODOS DE MEDIDA” Grupo ISCMA-IETcc-CSIC
- ⁶³ K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, Electrochem. Commun. 2 (2000) 207–210
- ⁶⁴ E. Jimenez-Relinque, M. Castellote, “Quantification of hydroxyl radicals on cementitious materials by fluorescence spectrophotometry as a method to assess the photocatalytic activity” Cement and Concrete Research 74 (2015) 108–115
- ⁶⁵ <http://sensing.konicaminolta.com.mx/2014/09/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab>
- ⁶⁶ L. Baladrán, Síntesis de geopolímeros mediante diferentes precursores. FIME-UANL. 2011
- ⁶⁷ R. González, Caracterización de Geopolímeros base Ceniza Volante y Escoria Granulada de Alto Horno. FIME-UANL. 2012.
- ⁶⁸ M. B. M. Salahuddin, M. Norkhairunnisa, and F. Mustapha, “Review paper A review on thermophysical evaluation of alkali-activated geopolymers,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 4273–4281, 2015.
- ⁶⁹ O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-García, R. X. Magallanes-Rivera “Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura”, Revista ALCONPAT, Vol. 5, Número 1, pp. 58 – 73, 2015.
- ⁷⁰ W.K. Lee, J.S.J. van Deventer. “Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates”. *Langmuir*, Vol. [19], (2003).
- ⁷¹ M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *Spectrochimica Acta* 55A (1999) 2831
- ⁷² Leonardo R. Macías B, R. María García C., A. De Ita De La Torre, Amelia Chavez í, “Cuantificación de fases en óxidos de titanio por medio de difracción de rayos X”, Memorias de Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN
- ⁷³ EVONIK INDUSTRIES “Technical Information 1243”, www.evonik.com
- ⁷⁴ Susan A. Bernal John L. Provis ,Volker Rose, Ruby Mejía de Gutierrez “Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends” *Cement & Concrete Composites* 33 (2011) pp. 46–54

-
- ⁷⁵ NMX-C-414 "INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN- Cementos Hidráulicos - Especificaciones y métodos de prueba"
- ⁷⁶ O.E. Gjorv, Alkali activated slag, fly ash cement, 3d Inter. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Norway, Vol. 2, SP114-73, 1989, pp. 1501–1517.
- ⁷⁷ Fernandez-Jimenez, A., Palomo, J.G., Puertas, F. Alkali-Activated Slag Mortars Mechanical Strength Behaviour. Cement and Concrete Research. 1999. 29. 1313–1321.
- ⁷⁸ A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Alkali-activated slag cements: Kinetic studies", Cem Conc Res 27 (3) (1997) 359–368.
- ⁷⁹ A. Fernández-Jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas, "Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behavior" Cement and Concrete Research 29 (1999) 1313–1321
- ⁸⁰ Smith, M., Osborne, G. BFS/Fly ash cements, World Cement Technology, 8(4). 1997. 223–233.
- ⁸¹ H. G. Smolczyk, Slag Structure and Identification of Slags. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 1, 1980, III–I/4–16
- ⁸² C. Shi, P. Krivenko, D. Roy, "Alkaly Activated Cements and Concrets" 2006
- ⁸³ Jonathan L. Bass, Gary L. Turner, "Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by ²⁹Si NMR, Infrared Spectroscopy, and Vapor Phase Osmometry" J. Phys. Chem. B, 1997, 101 (50), pp 10638–1064
- ⁸⁴ C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer. "Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging". J. Am. Chem. Soc. Vol. 23, (2007).
- ⁸⁵ P. Yu, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan, X. Cong "Structure of calcium silicate hydrate (C–S–H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy". J Am Ceram Soc 1999;82(3):742–8.
- ⁸⁶ J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? — A reexamination of existing results, Chem. Mater. 17 (12) (2005) 3075–3085.
- ⁸⁷ S.A. Bernal, J.L. Provis, B. Walkley, R. San Nicolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J. van Deventer, "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation", Cem. Concr. Res. 53 (2013) 127–144.
- ⁸⁸ X. Fang, G. Mark, C. von Sonntag, OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter, Ultrason. Sonochem. 3 (1996) 57–63.
- ⁸⁹ M. Sahni, B.R. Locke, Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006).